

**Chemische Diffusion
und Brechungsindexverlauf in
zusammengeschmolzenen Gläsern**

von

Heinrich Engelke

Erlangen 1972

1072 # 523

Chemische Diffusion und Brechungsindexverlauf in zusammengeschmolzenen Gläsern

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Heinrich Engelke

Erlangen 1972



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 19. 1. 72

Tag der Promotion: 19. 5. 72

Dekan: Prof. Dr. O. Molerus

Berichterstatte: Prof. Dr. H. J. Oel

Prof. Dr. B. Ilchner

1. Einleitung

2. Darstellung der Aufgabenstellung

2.1. Gegeben sei ein Rechteck mit den Seitenlängen

2.2. Gesucht ist die Fläche

2.3. Lösungsweg

3. Herleitung der Formel für die Fläche eines Rechtecks

3.1. Ein Rechteck hat die Seitenlängen

3.2. Die Fläche des Rechtecks ist das Produkt aus

3.3. Die Formel für die Fläche eines Rechtecks lautet

3.4. Die Fläche des Rechtecks ist

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

4.1. Ein Rechteck hat die Seitenlängen

4.2. Gesucht ist die Fläche

4.3. Lösungsweg: Man nehme ein Rechteck mit den Seitenlängen

4.4. Die Fläche des Rechtecks ist

4.5. Die Formel für die Fläche eines Rechtecks lautet

4.6. Die Fläche des Rechtecks ist

4.7. Die Formel für die Fläche eines Rechtecks lautet

5. Anwendungsbeispiel: Berechnung der Fläche eines Rechtecks

5.1. Gegeben sei ein Rechteck mit den Seitenlängen

5.2. Gesucht ist die Fläche

5.3. Lösungsweg: Man nehme ein Rechteck mit den Seitenlängen

5.4. Die Fläche des Rechtecks ist

5.5. Die Formel für die Fläche eines Rechtecks lautet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548610_0041

	Seite
1. Einleitung	1
2. Herstellung der Glasproben	4
2.1. Auswahl und Herstellung der Ausgangsgläser	4
2.2. Diffusionsprozeß	7
2.3. Probenpräparation	9
3. Diffusionsmessungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	11
3.1. Arbeitsweise der Mikrosonde	11
3.2. Spezielles Meßverfahren für empfindliche Proben	13
3.2.1. Änderung der Probenzusammensetzung unter Einwirkung des Elektronenstrahls	13
3.2.2. Maßnahmen, um Änderungen der Proben- zusammensetzung zu vermeiden	16
3.2.3. Meßverfahren	19
3.3. Eichung, Korrektur und Auswertung der Meßergebnisse	29
3.3.1. Eichung und Korrektur der Zählraten	29
3.3.2. Berücksichtigung der Breite der analysierten Zone	31
3.3.3. Auswertung der Meßergebnisse	33
4. Bestimmung räumlicher Brechungsindexänderungen mit dem Interferenzmikroskop	39
4.1. Meßmethode	39
4.2. Strahlengang in Proben mit Brechungsindexgradienten	42
4.3. Korrekturrechnungen	47
4.4. Brechungsindexmessungen an Diffusionsproben	50

	Seite
5. Diskussion	59
5.1. Vergleich der Ergebnisse beider Meßmethoden miteinander	59
5.1.1. Zusammenhang zwischen Brechungsindex und chemischer Zusammensetzung von Gläsern	59
5.1.2. Gemessene Brechungsindexübergänge im Ver- gleich mit den aus den Ergebnissen der Sonden- messungen errechneten Übergängen	61
5.1.3. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus Brechungsindexübergängen	78
5.2. Diskussion der Diffusionsdaten	89
6. Zusammenfassung	96
7. Anhang	100
7.1. Herstellung von Glas mit hoher Homogenität	100
7.2. Korrekturrechnungen zur Umrechnung der Zählraten in Konzentrationen	104
7.3. Rechnungen zur Entfaltung von Profil der analysierten Zone und Konzentrationsverlauf	108
8. Literaturverzeichnis	111

1. Einleitung

Werden zwei Gläser verschiedener Zusammensetzung bei genügend hohen Temperaturen miteinander in Kontakt gebracht, so laufen zwischen ihnen Diffusionsvorgänge ab. Dadurch wird unter anderem bewirkt, daß der Brechungsindex keinen stufenförmigen Verlauf mehr zeigt, sondern einen allmählichen Übergang.

Direkte Bestimmung von Diffusion und Brechungsindexverlauf nach verschiedenen Meßverfahren sind die experimentelle Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit. Davon ausgehend sollen dann Beziehungen zwischen beiden Größen aufgezeigt und ein besserer Einblick in die Transportvorgänge gewonnen werden. Diffusionsdaten sind wissenschaftlich und technisch von Bedeutung, weil wichtige Eigenschaften der Gläser, wie chemische Resistenz, elektrischer Widerstand oder Entglasungsgeschwindigkeit von der Diffusion von Bestandteilen des Glases abhängen und über sie beeinflußt werden können. Diffusionsvorgänge spielen eine wesentliche Rolle bei der Herstellung, Verarbeitung und Veredelung von Gläsern, als Beispiel sei das chemische Härten von Glasoberflächen durch Ionenaustausch angeführt. Auch in der keramischen Technologie treten Diffusionsprozesse in der Glasphase auf, so z. B. beim Brennen, bei der Ausscheidungskinetik während des Abkühlens nach dem Brand bis hin zum Glasieren und Dekorieren, besonders bei den modernen Einsink- und Unterglasurfarben.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt ist bei Diffusionsmessungen an Gläsern auch die Frage nach dem Ladungsausgleichmechanismus zu klären, nachdem die Glaskomponenten als Ionen diffundieren und im Endzustand Elektroneutralität herrscht. Damit können weitere Aussagen über das Verhalten des Glases gewonnen werden, u. a. auch über seine Struktur, die zwischen der der Flüssigkeiten und Festkörper liegt.

Neben Diffusionsmessungen sollen auch Untersuchungen über die Eigenschaften zusammengeschmolzener Glaspaare durchgeführt werden. Solche Glaspaare treten technisch zum Beispiel in Form von Über-

fanggläsern, Übergangsstücken, Lichtleitfasern oder Bildleitern auf. Mechanische Spannungen, die durch die Auswirkungen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen entstehen, wurden von OEL und FRECHETTE (1) untersucht. Dabei waren in einigen Proben durch Diffusion Zwischenschichten mit wesentlich von den Ausgangsgläsern abweichenden Eigenschaften entstanden, die gegenüber Systemen ohne ausgeprägte Zwischenschichten einen völlig veränderten Spannungsverlauf aufwiesen. In dieser Arbeit verwendete Interferenz-aufnahmen von zusammengeschmolzenen Gläsern ließen es interessant erscheinen, untersuchen zu lassen, wie weit es möglich ist, Diffusionskoeffizienten auf optischem Wege zu bestimmen.

Diffusion und Brechungsindexverlauf sind eng miteinander verknüpft. In Fällen, in denen die Änderung des Brechungsindex nur der Diffusion einer Komponente zugeschrieben werden kann, sind über den Brechungsindexverlauf Diffusionsmessungen durchgeführt worden (2, 3). Bei mehreren diffundierenden Komponenten sollte man unter günstigen Umständen die Beiträge der verschiedenen Komponenten trennen und dann Aussagen über ihre Diffusion machen können.

Umgekehrt kann man aus den Diffusionsdaten die chemische Zusammensetzung an jeder Stelle errechnen und dann über die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung mit Daten aus der Literatur (4, 5, 6, 7, 8, 9) den Brechungsindexverlauf errechnen.

So ergänzen sich Messungen des Brechungsindexverlaufs und Diffusionsmessungen gegenseitig. Neben dem Interesse an der Diffusion sind Brechungsindexübergänge selbst von Bedeutung bei optischen Anwendungen, wie sie in Lichtleitfasern, aus Lichtleitfasern zusammengesetzten Bildleitern und in solchen Bildleitern auftreten, die aus nur einem Glasstab mit geeignetem radial abhängigen Brechungsindexverlauf bestehen.⁺⁾

So sollten in der vorliegenden Arbeit gleichzeitig Diffusionskoeffizienten und Brechungsindexübergänge gemessen werden. Um praxisnah zu

⁺⁾ Solche Bildleiter sind z. B. als "SELFOC"-Lens von der NIPPON SHEET GLASS CO., LTD, Selfoc-Division, Konoike, Itami, Hyogo Pref., Japan, erhältlich.

bleiben, sollen gängige Silikatgläser untersucht werden; um übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, wurden Dreikomponenten-gläser gewählt, bei denen der Gehalt einer Komponente auf Kosten einer anderen variiert worden war. Als Untersuchungsgeräte standen Auflichtinterferenzmikroskop und die Elektronenstrahl-mikrosonde zur Verfügung.

Die experimentelle Aufgabenstellung ist damit eine doppelte: an den Diffusionsproben sollen der Konzentrationsverlauf und der Brechungsindexverlauf bestimmt werden. Die Meßergebnisse sollen dann auf zwei Arten miteinander verglichen werden:

Einmal sollte aus den mit der Mikrosonde ermittelten Konzentrations-verläufen mit Hilfe der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung Brechungsindexverläufe errechnet werden zum Vergleich mit den im Interferenzmikroskop gemessenen. Zweitens sollte versucht werden, ebenfalls über die Abhängigkeit des Brechungs-index von der Zusammensetzung, aus den Brechungsindexübergängen Diffusionsdaten zu ermitteln. Dabei besteht neben einem generellen Interesse an den Brechungsindexübergängen wesentliches Interesse an den Diffusionsvorgängen: ihrer phänomenologischen Beschreibung und, soweit möglich, auch an Aussagen über die der Diffusion zugrunde liegenden einzelnen Transportvorgänge.

2. Herstellung der Glasproben

2.1. Auswahl und Herstellung der Ausgangsgläser

Für den Diffusionsprozeß werden zwei chemisch verschiedene Glasstücke an eben polierten Oberflächen in Kontakt gebracht und für die Diffusionsdauer einer bestimmten Temperatur ausgesetzt. Nach Abkühlung werden aus den Proben senkrecht zur ehemaligen Trennfläche Scheibchen geschnitten und für die optischen Untersuchungen beidseitig planparallel geschliffen und poliert, für die Mikrosondenmessungen eingebettet, einseitig geschliffen und poliert und dann mit einer leitenden Schicht bedampft.

Daraus ergeben sich für die Auswahl der Glassorten folgende Forderungen:

1. Gute Schleifbarkeit und Polierbarkeit bei gleichzeitig ausreichender chemischer Resistenz gegenüber Wasserangriff.
2. Geringe Kristallisationsneigung bei den Zeiten und Temperaturen, die notwendig sind, um die diffundierenden Komponenten genügend weit eindringen zu lassen.
3. Geringer Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, damit die zusammengeschmolzenen Proben beim Abkühlen nach dem Diffusionsprozeß nicht zerspringen.
4. Hohe optische Homogenität als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der optischen Methoden.
5. Rücksichtnahme auf die Eigenschaften der Mikrosonde:
Messungen an Elementen mit niedrigerer Ordnungszahl sind schwieriger durchzuführen.

Es wurden Gläser folgender Zusammensetzung gewählt, Angaben in Gewichtsanteilen:

Glas A: 74% SiO_2 , 16% K_2O , 10% CaO und

Glas B: 74% SiO_2 , 20% K_2O , 6% CaO

Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung etwa üblichen Kalikalk-silikatgläsern. Sie wurden den leichter homogen herstellbaren Kalatronsilikatgläsern vorgezogen, weil das Natrium in der Mikrosonde schlecht zu messen ist und weil für das Kalium im Gegensatz zum Natrium bisher noch wenig Diffusionsdaten in Gläsern vorliegen.

In den ausgewählten Glassorten sorgt der hohe Anteil des Netzwerkbildners SiO_2 für gute Glaseigenschaften. Beim Schleifen und Polieren verhalten sich beide Gläser ähnlich infolge gleichen SiO_2 -Gehaltes.

K_2O macht als Glaskomponente die Gläser "lang", d. h. ihre Zähigkeit ändert sich nur langsam mit der Temperatur. Das erlaubt Diffusionsmessungen über ein größeres Temperaturintervall, ohne daß sich die Diffusionsproben zu sehr verformen. Die verwendeten K_2O -Mengen stellen einen Kompromiß dar zwischen der Forderung nach geringer Tendenz zum Entglasen (niedriger K_2O -Gehalt) und dem Wunsch, die Gläser bei möglichst niedriger Temperatur schmelzen und homogenisieren zu können.

CaO als dritte Komponente bewirkt gute chemische Resistenz auch gegen Auslaugung durch Wasser, Diffusionswerte aus der Literatur lassen Vergleiche der Diffusion in den ausgewählten Glassorten mit der Diffusion in anderen Systemen zu.

Die Variation von 4 Gew. -% K_2O gegen CaO berücksichtigt den Wunsch nach möglichst großen Differenzen, um hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, als auch die Forderung, daß sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht zu sehr unterscheiden. Erfahrungsgemäß lassen sich bei Transformationspunkten um 600°C Glasproben von der Größe der Diffusionsproben zusammenschmelzen und abkühlen ohne zu zerspringen, wenn der Unterschied in den linearen Ausdehnungskoeffizienten unter $10 \cdot 10^{-7} \text{ grd}^{-1}$ liegt. Nach ENGLISH und TURNER (10) errechnen sich die linearen Ausdehnungskoeffizienten der ausgewählten Gläser zu $82,4 \cdot 10^{-7} \text{ grd}^{-1}$ und $91,5 \cdot 10^{-7} \text{ grd}^{-1}$.

Die Beständigkeit gegen Entglasen wurde anhand erster Proben getestet und erwies sich als ausreichend. Gleichzeitig zeigte es sich aber bei

der Herstellung dieser Proben, daß es schwierig werden würde, diese Glassorten so gut zu homogenisieren, daß sie den Anforderungen der optischen Methode genügten; die Gläser waren nämlich bei den in Platintiegeln erreichbaren Temperaturen (1600-1650°C) noch sehr zäh. Der zu erwartende Aufwand beim Homogenisieren der Glassorten war erwartet worden und wurde in Kauf genommen wegen der anderen guten Eigenschaften der Gläser, insbesondere beim Schleifen und Polieren, bei den Mikrosondenmessungen sowie bezüglich Resistenz gegen Auslaugung durch Wasser und gegen Entglasen.

Gläser der gewählten oder sehr ähnlicher Zusammensetzung konnten nicht bezogen werden, sie mußten also selbst hergestellt werden (siehe Anhang 7. 1.). Ihre genaue chemische Zusammensetzung ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

	Glas A	Glas B	Glas A	Glas B
	(Gew. -%)	(Gew. -%)	(Mol. -%)	(Mol. -%)
SiO ₂	73.95	73.97	78.07	79.53
K ₂ O	15.42	19.49	10.38	13.36
CaO	9.94	5.92	11.24	6.82
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	0.09	0.08	0.06	0.05
MgO	0.07	0.07	0.11	0.11
Na ₂ O	0.14	0.12	0.14	0.12
Glühverlust 550-600°C	0.25	n. b.	-	-

Tab. 2. 1. Chemische Zusammensetzung der Gläser

Die Analyse wurde von Frau B. Schaeffer, Institut für Werkstoffwissenschaften III der Universität Erlangen-Nürnberg, naßchemisch durchgeführt. Die Bestimmung des Na₂O-Gehaltes wird neben so großen Mengen K₂O sehr gut durch Neutronenaktivierungsanalyse ermittelt; sie wurde von Herrn Dr. H. Vogg im Laboratorium für Isotopentechnik der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Frau B. Schaeffer und Herrn Dr. Vogg für Ihre Unterstützung herzlich danken.

Die Verunreinigungen MgO und Al_2O_3/Fe_2O_3 wurden eingeschleppt beim Vorschmelzen in Keramiktiegeln, das aber aus technischen Gründen nicht zu umgehen war. Durch Verdampfung während der Schmelz- und Homogenisierungsvorgänge gingen in beiden Glas-sorten etwa je ein halbes Gewichtsprozent K_2O gegenüber der Einwaage verloren.

Die folgende Tabelle enthält einige physikalische Daten der Gläser:

	Glas A	Glas B
Transformationspunkt	639°C	582°C
dilat. Erweichungspunkt	679°C	626°C
lin. Ausdehn. koef. (0-500°C) ..	$83 \cdot 10^{-7}/\text{grd}$	$89 \cdot 10^{-7}/\text{grd}$
n_D	1.51026	1.50359
$n_{535 \text{ nm}}$	1.51296	1.50629
Dichte	2.41 g/cm ³	2.44 g/cm ³

Tab. 2.2. Einige physikalische Daten der verwendeten Gläser

2.2. Diffusionsprozeß

Die Glasstücke zur Herstellung der Diffusionsproben waren ca. 8 mm x 16 mm groß und ca. 5 mm dick. Sie wurden beiderseitig planparallel geschliffen und poliert und mit dem Interferenzmikroskop auf Homogenität und Schlierenfreiheit untersucht.

Für den Diffusionsprozeß wurden die plan geschliffenen und polierten Oberflächen zweier chemisch verschiedener Glasstücke nach gründlicher Reinigung mit organischen Lösungsmitteln aneinandergefügt, mit Platinfolie umwickelt, um den Zusammenhalt sicherzustellen, in die temperaturkonstante Zone von Diffusionsöfen gebracht und dem Diffusionsprozeß unterworfen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben sind Diffusionstemperaturen und Diffusionszeiten in Tab. 2.3. wiedergegeben.

Durch die Aufheiz- und Abkühlzeiten sind die Diffusionszeiten je nach Temperatur und Dauer mit Fehlern zwischen 0.03% und 1% behaftet.

Proben- nummer	Diffusionsvorgang:	
	Temperatur	Dauer
(1)	580°C	70. 55d
(2)	652°C	31. 61d
(3)	690°C	6. 69d
(4)	740°C	5. 72d
(5)	750°C	27. 75h
(6)	795°C	7. 65h
(7)	800°C	17. 33h
(8)	855°C	42,5 h
(9)	895°C	20.8 h
(10)	920°C	14,5 h

Tab. 2. 3. Diffusionsdaten der untersuchten Proben

Die Temperatur konnte auf $\pm 3^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden; der Absolutwert der Temperatur konnte mit einer Genauigkeit von 0. 5% bestimmt werden.

Die untere Grenze des Temperaturbereiches ist beim Diffusionsprozeß durch die Forderung gegeben, in vertretbaren Zeiten eine für die Messungen genügende Eindringtiefe der Diffusionspartner zu erreichen. Liegen diese Temperaturen unter dem Transformationspunkt des weichen Glases, so muß man vor dem Diffusionsprozeß die Gläser kurzzeitig einer Temperatur oberhalb des Transformationspunktes aussetzen, um so gute Kontaktierung zu erreichen. Die in dieser Zeit erfolgte erste Diffusion ist als Korrektur zu berücksichtigen.

Die obere Grenze des Temperaturbereiches wird durch die Forderung nach einer ebenen Diffusionsfront nach dem Diffusionsvorgang gegeben. Bei der oben beschriebenen Probenherstellung konnte diese Forderung nur bis etwa 750°C erfüllt werden. Für höhere Temperaturen wurde daher wie folgt verfahren: Nach der Herstellung der Gläser in den Tiegel aus Platinfolie (siehe Anhang 7. 1.) wurde diese nicht gleich

vom Glasblock entfernt, sondern erst ein ca. 8 mm dickes Glasstück vom Tiegelboden samt umhüllender Platinfolie mit einer Diamantsäge abgeschnitten. Dieses Stück - gewissermaßen ein 8 mm hohes Platinschälchen, vollkommen mit Glas gefüllt - wurde an seiner oberen Fläche plan geschliffen und poliert und dann eine nur ein Millimeter dicke Platte der anderen Glassorte mit gleichem Durchmesser wie das Glasstück im Schälchen darauf gelegt. Die so entstandenen Proben konnten zur Diffusion höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Nur im Gebiet unmittelbar am Schälchenrand war nach Ablauf des Diffusionsprozesses die Diffusionsfront nicht mehr eben, während aus der Mitte des Tiegels gute Proben mit ebener Diffusionsfront gewonnen werden konnten.

Nach Beendigung des Diffusionsvorganges wurden die Glasproben vorsichtig abgekühlt, in der Umgebung des Transformationspunktes nur mit etwa 1 grd/min.

2.3. Probenpräparation

Die so dem Diffusionsprozeß unterworfenen und zusammengesmolzenen Glaspaaire wurden nun senkrecht zur ehemaligen Trennfläche mit einer Diamantsäge in Scheiben zwischen 2 und 6 mm Dicke geschnitten.

Zur Herstellung der Proben für optische Untersuchungen wurden die Scheiben nach Glätten der Schnittflächen von Hand auf einer Schleifscheibe mit 130-er SiC - Korn zu je 4 bis 9 Stücken auf einen Glasträger gekittet, eben geschliffen und poliert und nach Umwenden auf die gewünschte Dicke planparallel geschliffen und poliert. (Schleifmittel: loses SiC - Korn 180, 220, 320, 600; Poliermittel: Ceroxid). Als Abweichungen von der Parallelität werden 0,01 mm Dickendifferenz von einem Ende der 5 cm langen

Kante der Glasträger zum anderen Ende zugelassen, der Winkel zwischen den "parallelen" Flächen beträgt damit weniger als $1'$. Die Ebenheit der Probenflächen wird unter dem Interferenzmikroskop kontrolliert; mit Ausnahme der leicht abgerundeten Probenränder waren die Probenflächen auf besser als $0,15 \mu\text{m}$ eben. Für die Interferenzmessungen mußten schließlich möglichst dünne Proben hergestellt werden. Die kleinsten erreichbaren Dicken von $150 \mu\text{m}$ waren dabei weniger durch den Schleif- und Poliervorgang gegeben, als durch die Tatsache, daß die Proben zum Messen von ihren Trägern abgelöst, sorgfältig gereinigt und dann unter das Mikroskop gebracht werden mußten. Messungen zusammen mit den Trägern waren wegen der Trägerdicke und optischen Inhomogenitäten im Aufkittmittel nicht möglich; wegen der schlechten optischen Eigenschaften des Kitts verbot sich auch ein Umkitten der Probe auf den Referenzspiegel, abgesehen von der Gefahr, den sehr exakt auf $\lambda/20$ polierten Referenzspiegel - verwendet wurde ein Laserspiegelträger - zu beschädigen.

Für die Mikrosondenmessungen wurde eine senkrecht zur ehemaligen Trennfläche herausgeschnittene Scheibe der Probe in Technovit eingebettet, mit SiC-Papier naß bis zur Körnung 600 geschliffen und auf einem Diamantpoliergerät mit der $7\text{-}\mu\text{m}$ -Scheibe poliert. Danach war die Oberflächenqualität der verwendeten Gläser ausreichend für die Mikrosondenmessungen, auf die Verwendung feinerer Polierscheiben konnte verzichtet werden. Die so hergestellten Proben wurden mit Kohle oder Metall bei 10^{-4} Torr zur Erzeugung einer Oberflächenleitfähigkeit bedampft und konnten dann für die Mikrosondenmessungen verwendet werden.

3. Diffusionsmessungen mit der Elektronenstrahl- Mikrosonde

Die Messung der Diffusionskoeffizienten wird mittels der Elektronenstrahl-Mikrosonde durchgeführt. Es war aber nicht möglich, die Konzentrationsverteilung mit einem der üblichen Messverfahren zu bestimmen, da sich bei diesen Verfahren die Probenzusammensetzung während der Messung in der Mikrosonde änderte. So mußte zunächst die Ursache für diese Änderungen gefunden und dann eine Meßmethode entwickelt werden, die es gestattet, auch an so empfindlichen Proben quantitativ richtige und möglichst genaue Messungen vorzunehmen.

3.1. Arbeitsweise der Mikrosonde

Bei Mikrosondenmessungen wird ein feingebündelter Elektronenstrahl auf das zu untersuchende Material gerichtet. Bei Elektronenenergien zwischen 5 und 50 KeV kommen als Wechselwirkungen im wesentlichen in Frage: elastische oder inelastische Streuung der schnellen Elektronen an den Atomkernen des Untersuchungsmaterials sowie Herausschlagen von Hüllenelektronen aus den Atomen der Probe. Die angeregten Atome kehren unter Aussendung der charakteristischen Strahlung wieder in ihren Grundzustand zurück. Die ausgesandte charakteristische Strahlung gibt nach Art und Menge Auskunft über Art und Menge der in der Probe vorliegenden Elemente, und darauf beruht das Meßprinzip der Mikrosonde. Die ausgesandte Strahlung - in der Regel wird die K_{α} -Strahlung benutzt - wird von den Röntgenspektrometern der Sonde selektiert, in den Zählrohren in elektrische Impulse verwandelt, die nach Vorverstärkung, Diskriminierung und Verstärkung in ein Zählwerk gelangen oder über ein Rate-meter mit vorgebbarer Zeitkonstante als Auslenkung auf einem x-t-Schreiber dargestellt werden.

Die inelastische Streuung der Elektronen an den Probenkernen führt zur Aussendung von Bremsstrahlung und Erwärmung der Probe. Die Bremsstrahlung muß bei den Messungen gegebenenfalls als

Untergrund berücksichtigt werden. Die Probenerwärmung kann Anlaß zu unerwünschten Effekten geben. Sie scheint mitverantwortlich zu sein für die Änderungen der chemischen Zusammensetzung der verwendeten alkalireichen Proben während der Messungen.

Durch elastische und inelastische Streuung können schnelle Elektronen aus der Probe zurückgestreut werden; in der Probe bewirkt Streuung ein Umhervagabundieren der Elektronen. Je nach Elektronenenergie und Atomgewicht der in der Probe vorliegenden Elemente hat das Gebiet, in dem sich die Elektronen bewegen, Halbkugel- oder Birnenform (11). Für die Messungen ist der Bereich interessant, in dem die Elektronen noch genügend Energie besitzen, um charakteristische Strahlung anzuregen. Die Größe dieses Bereichs ist eine Funktion von Elektronenenergie, mittlerem Atomgewicht der Probe und von der untersuchten Atomsorte, entsprechend verschiedenen Mindestenergien zur Anregung der charakteristischen Strahlung. Der Durchmesser der so analysierten Zone kann wesentlich größer sein als der Elektronenstrahldurchmesser und muß eigens bestimmt und berücksichtigt werden, wenn hohe lokale Auflösung gefordert wird.

Die nicht zurückgestreuten Elektronen werden schließlich von der Probe absorbiert, falls die Probe nicht durchstrahlbar ist, was aber in der Regel nicht der Fall ist. Um sie abzuleiten und um Aufladungen an der Probenoberfläche zu vermeiden, die den Elektronenstrahl ablenken könnten, müssen die Oberflächen nichtleitender Proben mit einer leitenden Aufdampfschicht versehen werden. In der Regel verwendet man im Vakuum aufgedampfte Kohleschichten wegen ihrer geringen Röntgenabsorption. Die Menge der absorbierten und abgeleiteten Elektronen - Probenstrom genannt - ist bei gleichbleibender Probe ein gutes Maß für die Konstanz des Elektronenstrahlstroms und wird daher bei Mikrosondenmessungen im allgemeinen mit registriert.

Analysen mit der Mikrosonde können normalerweise auf drei Arten vorgenommen werden: Neben Punktanalysen, bei denen der Elektronenstrahl fest auf einen Punkt der Probenoberfläche gerichtet ist, kann man die Probe mechanisch gleichmäßig mit einem Motor unter dem feststehenden Strahl hinwegschieben und so Analysen längs einer Linie durchführen. Weiterhin ist es bei den meisten Geräten möglich, mit dem Strahl elektronisch eine Fläche abzurastern und die Menge der beobachteten charakteristischen Strahlung als Helligkeit auf einem Fernsehschirm wiederzugeben.

3.2. Spezielles Meßverfahren für empfindliche Proben

3.2.1. Änderung der Probenzusammensetzung unter Einwirkung des Elektronenstrahls

Die Messungen wurden mit einer JEOL-Mikrosonde, Typ JXA-3A, Baujahr 1966, durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 25 KV, der Strahlstrom lag bei ca. $2 \cdot 10^{-7}$ A, der Strahldurchmesser war etwa 1 μ m. Die Proben waren mit Kohle bedampft und wurden mit einer Geschwindigkeit von 20 μ m/min unter dem Elektronenstrahl bewegt, wobei die Bewegungsrichtung parallel zur Diffusionsrichtung verlief.

Abb. 3.1. zeigt das Diagramm einer Messung. Die beiden Spektrometer der Mikrosonde wurden dabei auf die Kalium- bzw. Calcium- K_{α} -Strahlung eingestellt. Das Ergebnis war überraschend: obwohl in den Ausgangsglassorten rechts und links der Phasengrenze der K_2O -Gehalt gegen den CaO -Gehalt geändert worden war, fallen beide Kurven in der gleichen Richtung ab. Ein Vergleich mit der naßchemischen Analyse der beiden Gläser zeigt, daß der Calciumgehalt etwa richtig wiedergegeben wurde, während bei den Messungen des Kaliumgehaltes ein reproduzierbarer systematischer Fehler auftritt.

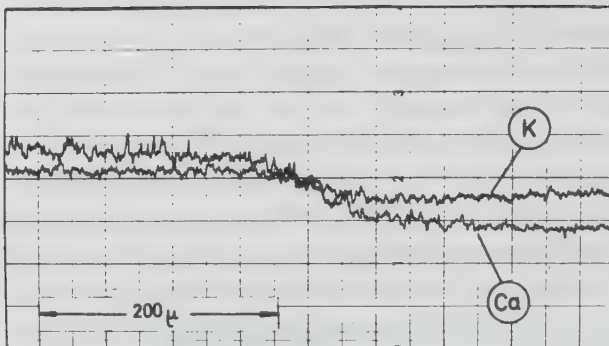


Abb. 3.1. Diffusionsprofil mit systematisch falsch wiedergegebenem Kaliumgehalt. (Näheres im Text.)

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich bei Mikrosondenmessungen die Kaliummenge in dem gerade analysierten Bereich während der Messungen verringert. Dieser Effekt tritt vor allem bei Gläsern und Mineralien mit hohem K_2O -Gehalt auf, als Mechanismus für die Verringerung werden Verdampfung oder Abdiffusion des Kalium aus der analysierten Zone unter der Einwirkung des Elektronenstrahls angenommen (12, 13, 14, 15).

In den verwendeten Glaspaaren geschah die Verminderung des Kaliumgehalts in dem K_2O -reicheren Glas viel rascher als in dem Glas mit weniger K_2O . Infolgedessen wird im Glas mit mehr K_2O , gemittelt über die Zeit, die der Elektronenstrahl auf jede Stelle trifft, insgesamt weniger Kalium gemessen, als in der entsprechenden Zeit im kaliumärmeren Glas. Die Verringerung des Kaliumgehaltes konnte experimentell nachgewiesen werden, indem eine homogene Glasprobe zunächst mit einer Geschwindigkeit von 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ unter dem Elektronenstrahl bewegt und dann angehalten wurde. Wenn sich die Zusammensetzung der analysierten Zone nicht ändert, muß weiterhin der gleiche Kaliumgehalt

angezeigt werden. Wie in Abb. 3.2. zu sehen ist, fällt der Gehalt an Kalium nach Anhalten der Probe (Pfeil) unmittelbar und steil ab. Gleichzeitig zeigt sich eine leichte Erhöhung des Calciumgehaltes; Durch Verminderung des Kaliumgehaltes werden in dem analysierten Bereich mehr Calcium und Silicium nachgewiesen als im ungestörten Glas.

Bei der Änderung des Kaliumgehaltes kommt offensichtlich dem Calcium eine wichtige Rolle zu: höherer Calciumgehalt hält das Kalium fester im Glas. Andernfalls könnte nämlich der noch gemessene Kaliumgehalt im kaliumreicheren Glas nicht bis auf einen Wert unter den des kaliumärmeren Glases abnehmen.

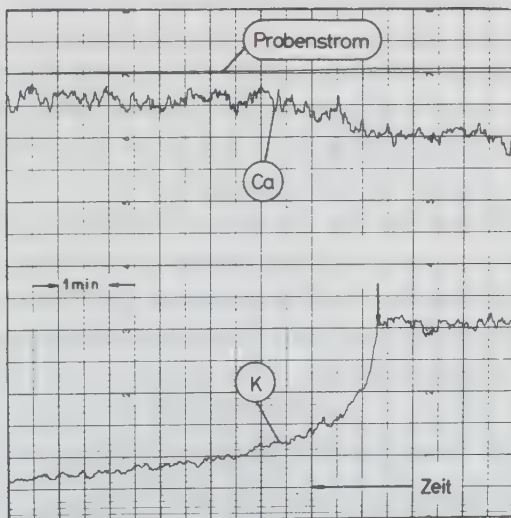


Abb. 3.2. Zeitliche Änderung der Konzentrationen unter der Einwirkung des Elektronenstrahls auf die Probe.

3.2.2. Maßnahmen, um Änderungen der Probenzusammensetzung zu vermeiden

Es bieten sich zwei Methoden an, die Änderungen des Kaliumgehaltes während der Messungen zu verringern oder zu vermeiden. Mit Hilfe eines größeren Elektronenstrahldurchmessers oder mit geringerer Strahlenenergie durch verminderte Beschleunigungsspannung oder kleineren Strahlstrom kann die Belastung der Probenoberfläche vermindert werden. Außerdem kann man versuchen, durch Aufbringen einer geeigneten Aufdampfschicht auf die Probe zumindest das Verdampfen des Kalium aus der Oberfläche zu unterdrücken.

Als Aufdampfmaterialien wurden Aluminium, Silicium, Cadmium, Zinn, Kupfer, Silber, Gold und Platin ausgewählt, außerdem wurden Versuche mit Siliciummonoxid und Kohle durchgeführt. Die Metalle wurden in Mengen zwischen $0,025$ und 1 mg/cm^2 aufgedampft, entsprechend Schichtdicken von 125 bis $5000 \text{ \AA}$ bei Platin und $900 \text{ \AA}$ bis $3,7 \text{ }\mu\text{m}$ für Aluminium.

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Schichten miteinander zu vergleichen, wurde die Zeit bestimmt, bei der nach Anhalten der vorher mit einer Geschwindigkeit von $20 \text{ }\mu\text{m/min.}$ bewegten Probe die Kaliumkonzentration in der analysierten Zone abzunehmen beginnt. Diese Zeit, im Folgenden kurz "Standzeit" genannt, konnte bei Verwendung eines Elektronenstrahls mit ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser wegen ihrer Kürze nicht gemessen werden, durch Vergrößerung des Strahldurchmessers auf $30 \text{ }\mu\text{m}$ waren Standzeitmessungen und Vergleiche der Wirksamkeit der verschiedenen Aufdampfschichten möglich.

1. Bei gleicher Aufdampfmenge (mg/cm^2) ergaben sich für die verwendeten Metalle ähnliche Standzeiten.
2. Einen wesentlich stärkeren Einfluß auf die Standzeiten hat die Vorbehandlung der Probe. Die längsten Standzeiten bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wurden erzielt, wenn die Probe

vor dem Aufdampfen im Vakuum durch Strahlungsheizung erwärmt wurde, so weit es die "Technovit"-einbettung zuließ.

3. Mit dickeren Aufdampfschichten lassen sich wesentlich längere Standzeiten erzielen, dabei sinken allerdings auch die Zählraten stark ab.

Unter Berücksichtigung von Standzeit und dabei erzielbarer Zählrate erwiesen sich Aluminiumaufdampfschichten von ca. 0,4 μm Dicke als optimal. Sie wurden in einer Aufdampfapparatur aufgebracht, wobei der Druck vor dem Beheizen der Probe und vor dem Aufdampfen bei etwa 10^{-5} Torr lag und während des Aufdampfens 10^{-4} Torr nicht überstieg.

Mit dieser Aufdampfschicht ist es bereits möglich den Konzentrationsverlauf in den verwendeten Proben qualitativ richtig wiederzugeben, für genaue quantitative Messungen reicht das Aufbringen einer Aufdampfschicht allerdings allein noch nicht aus, um Veränderungen in der Kaliumkonzentration zu verhindern. Zusätzlich zu der noch zu behandelnden speziellen Meßmethode bringen die gewählten Aufdampfschichten aber eine wesentliche Verbesserung der erreichbaren Meßgenauigkeit.

Die gängigen Methoden, die Flächenbelastung auf der Probe durch die Energie des Elektronenstrahls herabzusetzen, sind Erniedrigung der Beschleunigungsspannung, Erniedrigung des Strahlstroms oder Vergrößerung des Strahldurchmessers.

Um eine Änderung des Kaliumgehaltes während Messungen bei 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ Probengeschwindigkeit zu vermeiden, mußte die Beschleunigungsspannung von 25 auf 10 kV herabgesetzt werden, die Zählraten sanken dabei auf den dreißigsten Teil ab. Ähnlich waren die Verhältnisse bei Änderung der Strahlstromstärke, sie mußte auf 1/20 bis 1/30 herabgesetzt werden, um Änderungen des Kaliumgehaltes zu unterdrücken. Bei Variation des Strahlstroms sinkt die Zählrate proportional zum Strahlstrom. Damit kamen diese beiden Methoden wegen

der resultierenden kleinen Zählraten und daraus folgenden langen Meßzeiten nicht in Frage.

Im Gegensatz zu den abgehandelten Methoden ändert sich die Zählrate bei Vergrößerung des Strahldurchmessers nicht, wenn man von geringen Zählratenverlusten absieht, die dadurch entstehen, daß der äußere Bezirk des Elektronenstrahls von den Röntgenspektrometern nicht voll erfaßt wird.⁺⁾ Eine Vergrößerung des Strahldurchmessers hat zur Folge, daß man die Meßkurven bezüglich des Strahldurchmessers korrigieren muß oder daß die Messung von Konzentrationsübergängen unmöglich werden, wenn die Änderung über Abstände geschieht, die klein gegenüber dem Strahldurchmesser sind. Eine analog zur Verminderung des Strahlstroms vorgenommene Flächenvergrößerung auf die 25-fache Fläche erfordert eine Vergrößerung des Strahldurchmessers auf ca. 25 μm , da bei einem Strahldurchmesser von einem μm die Zone, in der die Elektronen umhervagabundieren und auf die sich so die Energie des Elektronenstrahls verteilt, bereits eine Größe von ca. 20 μm^2 hat, was auch die Messungen zur Breite der analysierten Zone in Kap. 3.3.2. bestätigen.

Mit einem Strahl von 25 μm Durchmesser lassen sich nur wenige der vorliegenden Diffusionsprofile genügend genau ausmessen, auch wenn Korrekturrechnungen durchgeführt werden. So mußte nach einer anderen Möglichkeit gesucht werden, um die Belastung der Probe durch den Elektronenstrahl herabzusetzen.

^{+) Der "scharfe" Elektronenstrahl wird in den Schnittpunkt der ROWLAND-Kreise der beiden Röntgenspektrometer einjustiert; Abweichungen des Strahls von diesem Punkt kann man bezüglich der Zählrate durch Verbreiterung der Zählerfenster kompensieren, die daraus resultierende Verminderung der Auflösung der Spektrometer verursachte bei der in den verwendeten Gläsern vorliegenden Elementarkombination keinen Fehler.}

3.2.3. Meßverfahren

Den folgenden Meßmethoden liegt die Idee zugrunde, die Meßstrecke auf der Probenoberfläche nicht Punkt für Punkt nacheinander und jeden Punkt nur einmal zu messen, sondern die ganze Strecke praktisch gleichzeitig und über längere Zeiten zu analysieren und so die Strahlenergie auf die ganze Meßstrecke zu verteilen anstatt sie auf einen Punkt zu konzentrieren.

Dazu soll der Strahl wesentlich schneller als mit $20\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ über die Meßstrecke geführt werden und dieser Vorgang mit großer Frequenz immer wiederholt werden. Die Frequenz muß so hoch gewählt werden, daß jedes Stück der Meßstrecke nur auf das zeitliche Mittel der Strahlbelastung anspricht und nicht auf einen immer wiederkehrenden zu energiereichen Strahl. Andererseits muß die Frequenz niedrig genug sein, daß es noch möglich ist, die aus jedem Streckenstück kommende Information diesem speziellen Stück zuzuordnen und richtig zu verarbeiten.

In der Sonde kann der Elektronenstrahl elektronisch über eine Linie auf der Probenoberfläche geführt werden, die Linielängen sind auf 40, 80, 160, und $320\text{ }\mu\text{m}$ einstellbar, die Zeit für einen Durchlauf beträgt wahlweise 8, 30, 60 und 120 sec.

Um zu testen, ob die aus diesen Strecken und Zeiten resultierenden Geschwindigkeiten ausreichen, um die Probenbelastung genügend zu reduzieren, wurde der Elektronenstrahl über homogenes Material geführt und die Gesamtzählrate der Meßstrecke gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Probenbelastung selbst bei der $320\text{ }\mu\text{m}$ langen Strecke bei einer Durchlaufzeit von 8 sec. noch zu groß war, offensichtlich wirkte auf die Probenoberfläche noch keine zeitlich gemittelte Belastung, sondern ein alle 8 sec. wiederkehrender zu energiereicher Strahl ein.

Mit dem Elektronenstrahl ist es in der Sonde auch noch möglich, ein Flächenstück zeilenweise abzutasten. Wird der Zeilenvorschub in dieser Rasterart unterbunden, durchläuft der Elektronenstrahl eine Linie mit seiner Zeilenfrequenz von 50 Hz. Bei dieser Frequenz konnte eine deutliche Verminderung der Probenbelastung festgestellt werden, bei Messungen über homogenes Material und Auftragung der Gesamtimpulse gegen die Zeit konnten je nach Länge der Meßstrecke (40, 80, 160 und 320 μm) und Aufdampfschicht Zeiten bis 30 min gemessen werden, ehe die ersten Anzeichen für eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Probe längs der Meßstrecke auftraten.

Um Konzentrationsmessungen mit dem rasternden Strahl vorzunehmen, sind zwei Arbeitsmethoden möglich. Einmal kann der Strahl in Diffusionsrichtung über die Strecke geführt werden, längs derer die Konzentrationsverteilung ermittelt werden soll.

Für Messungen benötigt man dann eine Einrichtung, die die Meßstrecke in viele gleichlange Abschnitte aufteilt und jedem Abschnitt ein Zählwerk für die aus ihm kommenden Röntgenimpulse zuordnet. Diese Zählwerke müssen synchron mit der jeweiligen Strahlablenkung angesteuert werden und das schnell entsprechend Frequenzen bis 50 Hz für das Durchlaufen der Meßstrecke. So müssen also einem Zählwerk bei jedem Durchlauf genau die Impulse zugeführt und aufaddiert werden, die in dem ihm zugeordneten Streckenabschnitt entstanden sind. Für diese Aufgaben kann ein handelsüblicher Vielkanalanalysator verwendet werden. Das von uns verwendete Gerät (VICTOREEN/TULLAMORE PIP 400) hat in geeigneter Schaltung zwei verschiedene Eingänge für die Impulse und die Information, welchem der Kanäle die Impulse zuzuführen sind. Das Gerät kann bis zu 40 000 Impulse/sec verarbeiten und diese wahlweise in 100, 200 oder 400 Kanäle sortieren. Die Synchronisation zwischen Ort auf der Probe und zugehörigem Kanal geschieht folgendermaßen (siehe auch Abb. 3. 3.).

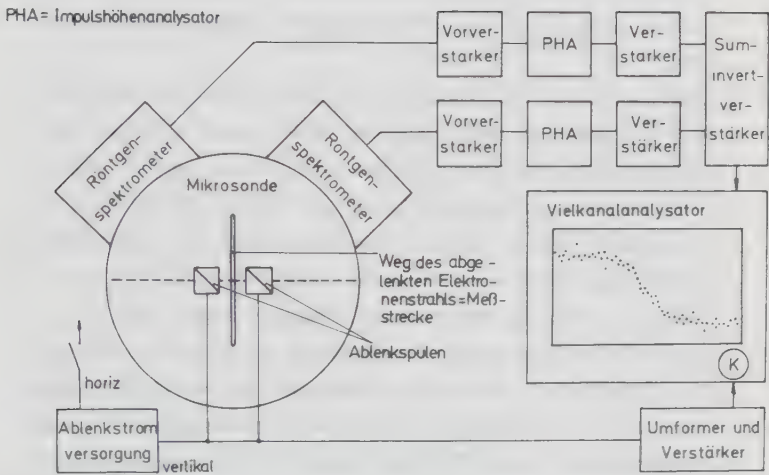


Abb. 3.3. Blockschaltbild zur Kopplung von Mikrosonde und Vielkanalanalysator bei Messungen mit einem schnell über die Meßstrecke rasternden Elektronenstrahl.

Der Elektronenstrahl wird magnetisch abgelenkt. Seine Auslenkung ist der an den Ablenkspulen anliegenden Spannung proportional. So kann diese Spannung nach Umformung und Verstärkung dem Vielkanalanalysator zur Ermittlung der zugehörigen Kanalnummer dienen, nachdem die Kanalnummer vom Analysator proportional zur Eingangsspannung gewählt wird. Da der Vielkanalanalysator gleichzeitig nur die einer Atomsorte zugehörigen Röntgenimpulse verarbeiten kann, ist es zur Erzielung größerer Impulsraten vernünftig, beide Röntgenspektrometer auf dieselbe Wellenlänge einzustellen und die

Impulse nach Vorverstärkung, Impulshöhenanalyse und Verstärkung in der Mikrosonde mit einem Sum-Invert-Verstärker aufzusummieren, wobei die Impulse gleichzeitig auf die vom Vielkanalanalysator geforderte Polarität gebracht werden können.

Bei Messungen von Konzentrationsprofilen unter Verwendung des Vielkanalanalysators mit dem elektronisch über die Meßstrecke bewegten Strahl muß man bei der von uns verwendeten Mikrosonde berücksichtigen, daß der Elektronenstrahl beim Durchlaufen der Meßstrecke den Schnittpunkt der Rowlandkreise der Röntgenspektrometer verläßt. Dadurch ändert sich der Winkel, unter dem die erzeugten Röntgenstrahlen auf die Kristalle der Spektrometer auftreffen. Je größer der Abstand der Entstehungsstelle der Röntgenstrahlung vom Rowlandkreis ist, um so mehr weicht der tatsächliche Einfallswinkel von dem eingestellten Winkel ab. Dazu kommen noch Verluste an Zählimpulsen, die dadurch entstehen, daß für größere Abweichungen vom Rowlandkreis Meßpunkt, Kristalloberfläche und Detektorspalt nicht mehr auf einem Kreis liegen und so die idealen Fokussierungsbedingungen verletzt werden. Um von jedem Punkt der Meßstrecke möglichst viele Impulse zu erhalten, wurden die Fenster vor den Detektoren möglichst weit geöffnet; bei der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Proben erreichte dabei keine charakteristische Strahlung anderer Elemente die Detektoren. Sodann wurde die Verzerrung der Konzentrationsverhältnisse experimentell bestimmt, indem über homogenes Material gemessen wurde. Eine solche Messung ist in Abb. 3. 4. wiedergegeben.

Messungen über Proben mit Konzentrationsänderungen ergeben Meßkurven, aus denen sich bei bekannter Verzerrung die echten Konzentrationsverhältnisse leicht ermitteln lassen.

Damit ist eine Methode gefunden, die es gestattet, an empfindlichem Material quantitative Messungen durchzuführen. Dabei

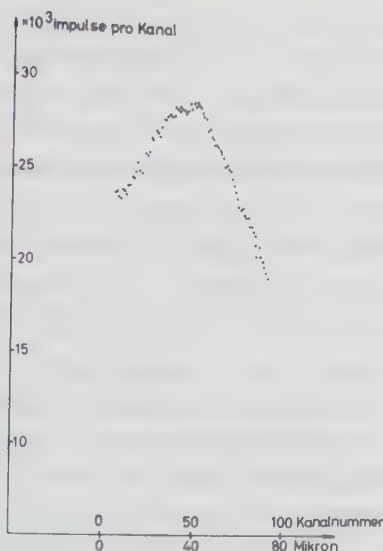


Abb. 3. 4. Scheinbare Änderung der Konzentration auf homogenem Material bei Mikrosondenmessungen durch Abweichungen des Meßpunktes vom ROWLAND-Kreis.

kann ein Elektronenstrahl mit voller Energie und kleinem Durchmesser verwendet werden, woraus kurze Meßzeiten und gute räumliche Auflösung folgen.

Die Anwendbarkeit der Methode wird bei Meßstrecken, die länger als etwa 100 μm sind, bei der verwendeten Mikrosonde dadurch eingeschränkt, daß zu den Enden der Meßstrecke hin wegen des sich vergrößernden Abstandes des Elektronenstrahls vom Schnittpunkt der Rowlandkreise die Fokussierungsbedingungen der Röntgenspektrometer immer weniger erfüllt werden und so

ein immer geringer werdender Anteil der entstehenden Röntgenstrahlung registriert wird. Auf diese Weise werden zu lange Meßzeiten erforderlich, um bei längeren Meßstrecken auch an deren Enden genügend hohe Impulsraten zu registrieren. So ist diese Methode an dem verwendeten Gerät nur bei wenigen der zu untersuchenden Proben anwendbar, da in ihnen die Konzentrationen über Bereiche bis zu 1000 μm gemessen werden mußten. Wegen der Vorteile der noch zu besprechenden zweiten Methode wurde sie in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Die Beschränkung, daß die gerade beschriebene Methode nur für Messungen über kurze Distanzen gut verwendbar ist, bezieht sich auf den verwendeten Sondentyp. Es gibt aber auch Sonden, in denen - dreidimensional betrachtet - die Schnittlinie der Rowlandkugeln nicht senkrecht durch die Probenoberfläche geht, sondern praktisch in der Probenoberfläche verläuft. Wird hier der Elektronenstrahl über diese Linie geführt, erhält man von jedem Linienpunkt die volle Impulsrate. So sind dann Messungen über größere Distanzen möglich.

Bei der zweiten Methode mit dem schnell über eine Gerade rasternden Strahl Konzentrationsprofile auszumessen, wird Gebrauch davon gemacht, daß sich in den verwendeten Proben zwar in Diffusionsrichtung die Konzentration ändert, daß aber auf Geraden senkrecht dazu jeweils die gleiche chemische Zusammensetzung herrscht. In eine solche Gerade, parallel zur ehemaligen Trennfläche des Glaspaares, wird die Gerade gelegt, entlang welcher der Elektronenstrahl schnell rastert. Die von der gesamten Strecke erhaltenen Impulse sind ein Maß für die Konzentration des betrachteten Elements. Wird die Probe mechanisch unter dem rasternden Elektronenstrahl in Diffusionsrichtung bewegt, dann kann auf diese Weise das Konzentrationsprofil aufgenommen werden. Bei dieser Methode

ergeben sich folgende Vorteile:

1. Die Belastung der Probenoberfläche ist gering, im Prinzip wird mit einem langen schmalen Elektronenstrahl gemessen.
2. Die Breite des Strahls in Richtung der Diffusion ist ebenso klein wie die Strahlbreite des ruhenden Elektronenstrahls.
3. Die gemessenen Impulse stammen aus einem längeren Probenstück mit gleicher Konzentration, kleine Fehler durch Kratzer etc. werden im Mittel unterdrückt.
4. Von den Enden der langen abgerasterten Gerade tragen zwar aus den oben genannten Gründen (s. auch Abb. 3. 4.) relativ weniger Impulse zur Gesamtpulsrate bei als aus dem Mittelgebiet; da dieser Effekt aber in gleicher Weise für alle nacheinander durchfahrenden Linien gilt, braucht er nicht korrigiert zu werden.
5. Es gibt zwei Möglichkeiten, die Ergebnisse zu registrieren: Einmal wie im Normalbetrieb auf dem Schreiber, es ist aber auch die Verwendung des Vielkanalanalysators möglich; die Information, an welcher Probenstelle gerade gemessen wird und welchen Kanal demzufolge die Röntgenimpulse zuzuführen sind, erhält der Vielkanalanalysator über einen mit dem mechanischen Probenvorschub gekoppelten Weggeber. Unter Verwendung des Vielkanalanalysators ist es möglich, mehrere Male über das Diffusionsgebiet zu fahren, die jeweiligen Impulse aufzuaddieren und Ergebnisse mit geringeren statistischen Fehlern zu erhalten.

Die Abb. 3. 5. zeigt ein Übersichtsbild der Meßanordnung. Der Elektronenstrahl durchläuft eine Gerade in horizontaler Richtung mit 50 Hz, ihre Länge beträgt wahlweise 40, 80, 160 oder 320 μm . Die Probe wird zu den Messungen in der Sonde gedreht, bis die Phasengrenze parallel zu der vom Elektronenstrahl durchlaufenen Geraden liegt. Die Probe kann in der verwendeten Sonde nicht senkrecht zu dieser Geraden bewegt werden, sondern nur unter 45° .

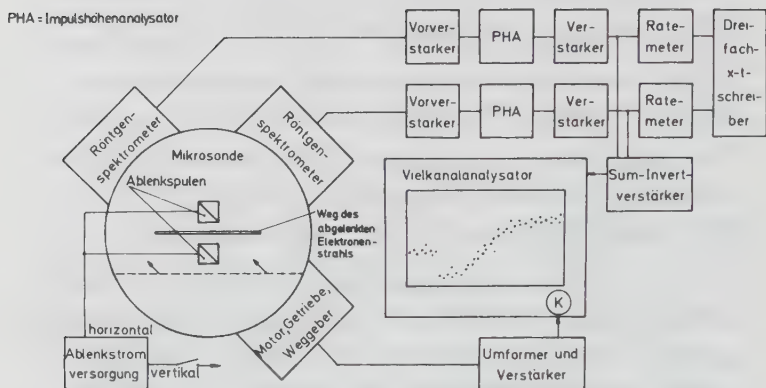


Abb. 3.5. Blockschaltbild zur Kopplung von Mikrosonde und Vielkanalanalysator bei Messungen mit mechanisch bewegter Probe.

Die Vorschubwege der Probe müssen folglich durch Multiplikation mit $1/\sqrt{2}$ in Längen in Diffusionsrichtung umgerechnet werden.

Bei Verwendung des Mikrosondenschreibers konnte auf jedem Röntgenspektrometer eine andere Wellenlänge eingestellt werden und auf diese Weise die Verteilung zweier Elemente gleichzeitig registriert werden. Eine solche Aufnahme ist in Abb. 3.6. wiedergegeben. Als dritte Größe ist dabei der Probenstrom mitregistriert, die Menge der über die Probe abgeleiteten Elektronen des Strahls. Ihre Menge ist bei gleichbleibendem Probenmaterial dem Strahlstrom proportional und wird zur Kontrolle der Strahlstromkonstanz herangezogen. (Die kleinen Haken auf der Probenstromkurve rühren vom Abbau von Aufladungen her und sind bedeutungslos.) Bei Arbeiten mit dem Vielkanalanalysator werden beide Spektrometer auf dieselbe Wellenlänge eingestellt, und die

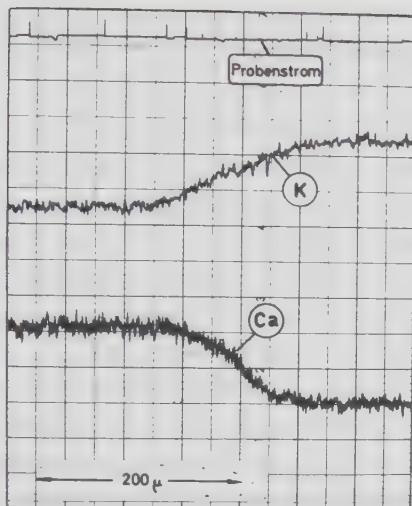


Abb. 3.6. Konzentrationsverlauf in einer Diffusionsprobe
(Vorprobe, ca. 750°C, ca. 2d)

Summe der Impulse dem Vielkanalanalysator zugeführt, gleichzeitig ist auch noch zu Kontrollzwecken eine Registrierung auf dem Schreiber möglich.

Der Vielkanalanalysator wurde in der Regel mit allen 400 Kanälen betrieben, einem Kanal entsprachen einstellbar 0.1026, 0.2052, 0.513, 1.026, 2.564 oder 5.13 μm in Diffusionsrichtung, so daß Profile bis 2 mm Länge durchfahren werden konnten, eine Erweiterung des Bereiches ist leicht möglich.

Die eben behandelte Methode wurde zur Bestimmung der Konzentrationsprofile in den Diffusionsproben verwendet. Dabei wurde die zu messende Strecke auf der Probe mehrere Male durchfahren oder auch nacheinander mehrere nebeneinander liegende Meßstrecken, wobei die vor dem Bedampfen durch Eindrücke mit einem Vickers-Diamanten markierte Mittellinie immer in die gleiche Position gebracht wurde. Nach Beendigung der Messungen wurden die Zählraten der einzelnen Durchläufe für jeden Kanal als Grundlage für die Auswertung aufsum-

miert. In Abb. 3. 8. und Abb. 3. 9. (siehe Seiten -34 - und - 35 -) sind die so erhaltenen Meßpunkte jeweils als Kreuzchen eingezeichnet.

Bei der Aufaddition der Zählraten der verschiedenen Durchläufe zeigte es sich, daß die Abweichungen der aufsummierten Zählraten auf homogenem Material größer waren als das auf Grund der Statistik zu erwarten war. Die Abweichungen betrugen unabhängig von der Gesamtzählrate pro Kanal bis zu 10%. Eine Suche nach diesem systematischen Fehler ergab zunächst, daß es sich nicht um Schwankungen in der Konstanz des Elektronenstrahls handeln konnte, wie der bei allen Messungen registrierte Probenstrom zeigte.

Probenmikroinhomogenitäten als Ursache schieden aus, da der Elektronenstrahl bei dem verwendeten Meßverfahren für jeden Meßpunkt (Kanal) längere Zeit mit 50 Hz über eine 320 μm lange Strecke gleicher Zusammensetzung rasterte und außerdem die Halbwertsbreite der analysierten Zone ca. 4 μm war. Weiterhin zeigten sich gleiche Abweichungen unabhängig davon, ob Zählraten von 0.1026 oder 5.13 μm Wegstrecke auf der Probe in einen Kanal gezählt wurden.

Dagegen zeigte es sich, daß die Abweichungen auf die Hälfte gesunken waren, wenn der Vielkanalanalysator mit nur 200 Kanälen an Stelle der üblichen 400 Kanäle betrieben worden war. Auch der Vielkanalanalysator arbeitete exakt. Der systematische Fehler konnte im Zusammenspiel von Weggeber und Vielkanalanalysator isoliert werden. Als Weggeber diente ein 10-Wendel-Potentiometer, das mit dem Motor gekoppelt war, der den Probenvorschub bewirkte. Um die geforderte hohe Linearität des Potentiometers zu gewährleisten, sind die Wendeln in Form von Doppelwendeln aus Draht gewickelt, wie sich erst bei der Suche nach der Ursache des systematischen Fehlers herausstellte. Das Potentiometer hat damit diskrete Widerstandsstufen: 4000 Stufen auf 10 Umdrehungen. Bei Verwendung des Potentiometers als Spannungsteiler entstehen so diskrete Spannungen; beim Betrieb des Vielkanalanalysators mit 400 Kanälen kommen ca. 10 Spannungsstufen auf einen Kanal. So konnte es geschehen, daß manchmal 9 und manchmal 10 Stufen lang die Röntgenimpulse aus der Probe in einen Kanal gezählt wurden. Das ergab zusammen mit der Tatsache, daß die Spannungsstufen nicht immer zur

gleichen Zeit angesprochen wurden, einen systematischen Fehler der geschilderten Art, der sich wegen der starren Kopplung zwischen Probenbereich und Kanal für jede untersuchte Probe nicht herausmittelte.

Beim Betrieb des Vielkanalanalysators mit insgesamt nur 200 Kanälen ist jeder Kanal doppelt so breit wie beim Betrieb mit 400 Kanälen. Auf diese Weise kamen 19 oder 20 Spannungsstufen auf einen Kanal, womit sich der systematische Fehler auf die Hälfte reduzierte.

Für spätere Messungen ist zur Behebung dieses systematischen Fehlers ein Weggeber ohne diskrete Niveaus zu verwenden. Eine noch genauere Steuerung gibt sich über eine zweite Möglichkeit, den Wechsel der Kanäle über zeitlich noch exakter zu gebende Impulse zu steuern.

3.3. Eichung, Korrektur und Auswertung der Meßergebnisse

3.3.1. Eichung und Korrektur der Zählraten

Wegen der Vielzahl der in Mikrosondenmessungen eingehenden apparativen Parameter kann man von der gemessenen Intensität der charakteristischen Strahlung nicht direkt auf die Konzentration des betreffenden Elements umrechnen, sondern muß sich dazu noch der Intensitäten eines Standards bekannter chemischer Zusammensetzung bedienen. Dabei sind die gemessenen Intensitäten und die in Probe und Standard vorliegenden Konzentrationen einander nur in erster Näherung proportional; für genauere Aussagen kann man sich Korrekturkurven experimentell über eine Reihe von Eichstandards mit bekannter chemischer Zusammensetzung beschaffen oder Korrekturrechnungen durchführen, mit deren Hilfe man den genauen Zusammenhang zwischen gemessenen Intensitäten und vorhandenen Konzentrationen ermittelt. In beiden Fällen ist es dabei bei nichtleitenden Proben notwendig, daß die Eichstandards mit einer nach Material und Dicke identischen Aufdampfschicht versehen sind wie die zu messende Probe. Diese Forderung ist praktisch oft schwer zu realisieren, aber besonders bei Metallaufdampfschichten wegen deren hoher Röntgenabsorption sehr wichtig.

Bei den vorliegenden Diffusionsproben waren in jeder Probe gleich zwei Eichstandards vorhanden, nämlich die Ausgangsglassorten, die man in genügendem Abstand von der Diffusionsfront unverändert vorfand und die als Teil der Probe auch die identische Aufdampfschicht aufwiesen.

Wegen der vorhandenen zwei Eichstandards und infolge der Überlegungen bei der Auswahl der Glassorten hätte man die Meßkurven nach Berücksichtigung des Profils der analysierten Zone zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bereits zulassen können; um unvorhersehbare Effekte auszuschließen und um sich ein Bild über die Größe der Korrekturen zu machen, wurden dennoch die üblichen Korrekturrechnungen durchgeführt.

Die Korrekturen, denen man Mikrosondenmessungen unterziehen muß, sind:

Totzeitkorrektur,
Abbremskorrektur,
Rückstreuungkorrektur,
Absorptionskorrektur,
Korrektur für charakteristische Fluoreszenz,
Korrektur für kontinuierliche Fluoreszenz.

Dabei ist die Totzeitkorrektur eine rein apparative Größe. Abbremskorrektur und Rückstreuungkorrektur (zusammen oft als Atomnummerkorrektur bezeichnet), sind Korrekturen, die nur von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängen, während die übrigen Korrekturen darüberhinaus noch von der betrachteten charakteristischen Strahlung abhängen.

Die Korrekturen wurden durchgeführt, Näheres siehe in Kap. 7.2. im Anhang.

Insgesamt ergab sich als Korrekturfaktor für Calcium, K_{Ca} , als Funktion des CaO-Gehaltes in Gewichtsprozent, c_{CaO} :

$$K_{Ca} = 1 + 0.0108 (c_{CaO}^0 - c_{CaO}).$$

Dabei ist c_{CaO}^0 der CaO-Gehalt derjenigen Glaszusammensetzung in Gewichtsprozent, die als Standard gewählt wurde und für die der Korrekturfaktor eins ist.

Analog ergab sich als Korrekturfaktor für das Kalium, K_K , als Funktion des K_2O -Gehaltes in Gewichtsprozent, $c_{K_2O}^o$:

$$K_K = 1 + 0,0025 (c_{K_2O}^o - c_{K_2O}^o)$$

$c_{K_2O}^o$ ist dabei der K_2O -Gehalt des Standardglases in Gewichtsprozent.

Die Korrekturgröße beträgt somit bei den verwendeten Gläsern für die Calciumzählraten maximal 4,4% und für die des Kalium höchstens 1,0%. Dabei sind die Fehler, die durch den linearen Ansatz bei der Abhängigkeit des Korrekturfaktors von der Zusammensetzung gemacht werden, kleiner als 0,02%.

3.3.2. Berücksichtigung der Breite der analysierten Zone

Die in der Probe gestreuten schnellen Elektronen haben in einem wesentlich größeren Bereich, als es dem Durchmesser des Elektronenstrahls entspricht, noch genügend Energie, um charakteristische Strahlung anzuregen (11). Es ist notwendig, die Breite der auf diese Weise analysierten Zone zu kennen, da die gemessenen Konzentrationsprofile eine Faltung des wahren Konzentrationsprofils mit der analysierten Zone darstellen und gegebenenfalls entfaltet werden müssen.

Zur Bestimmung der Breite der analysierten Zone kann man so vorgehen, daß man eine Konzentrationsstufe mit der Sonde ausmißt. Das Ergebnis ist ein Profil, das die Faltung der analysierten Zone mit einer Stufenfunktion darstellt und aus dem man die analysierte Zone durch Differentiation erhalten kann. Als Probe mit stufenförmigem Konzentrationsverlauf diente eine Diffusionsprobe, bei der Diffusionsdauer und -temperatur so gewählt waren, daß die Eindringtiefe der interessierenden Komponenten unter $0,2 \mu m$ lag.

Die darüber gemessene Konzentrationskurve ist in Abb. 3.7. wiedergegeben (Kreuzchen). Die Meßpunkte lassen sich gut durch ein Fehlerintegral annähern (ausgezogene Kurve), das hat zur Folge, daß für das Profil P der analysierten Zone im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Glockenkurve folgt; die normierte Darstellung ergibt (gestrichelte Kurve):

$$P(x) = B/\sqrt{\pi} \exp(-B^2(x-x_0)^2)$$

x_0 = Lage des Elektronenstrahlmittelpunktes,

B = Breitenparameter, der im vorliegenden Fall $0.4511 \mu\text{m}^{-1}$ beträgt.

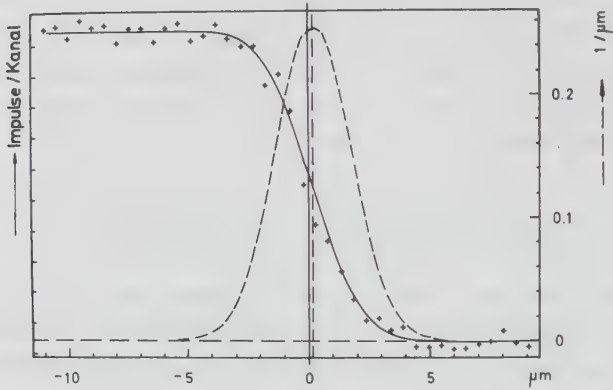


Abb. 3. 7. Meßkurve einer Konzentrationsstufe (Meßpunkte und ausgezogene Kurve) und daraus berechnetes Profil der analysierten Zone (gestrichelt).

Für einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten lautet die Lösung des 2. FICK'schen Gesetzes unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen, wenn die diffundierende Substanz in beiden Teilsystemen die gleiche Löslichkeit besitzt (16):

$$c(x) = c_0 + c_1(1 + \Phi(A(x-x_0)))$$

$$c_0 = c(-\infty)$$

$$c_1 = (c(+\infty) - c(-\infty))/2$$

$$x_0 = \text{Lage der ehemaligen Trennlinie}$$

$$A = 1/(2\sqrt{Dt}) \quad (3. I.)$$

Somit gilt für die Faltung $f(x)$:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B}{\sqrt{\pi}} e^{-B^2(\xi-x)^2} (c_0 + c_1(1 + \Phi(A(\xi-x_0)))) d\xi$$

Wie im Anhang (Kap. 7. 3.) gezeigt wird, läßt sich $f(x)$ umrechnen zu:

$$f(x) = c_0 + c_1(1 + \phi(C(x-x_0))),$$

wobei zwischen den Parametern A, B und C folgender Zusammenhang besteht:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2}.$$

Nachdem B als Breitenparameter des Profils der analysierten Zone bekannt ist und sich C aus der gemessenen Kurve ermittelt werden kann, ist A leicht auszurechnen, und daraus dann nach der Gleichung (3. I.) der Diffusionskoeffizient.

3. 3. 3. Auswertung der Meßergebnisse

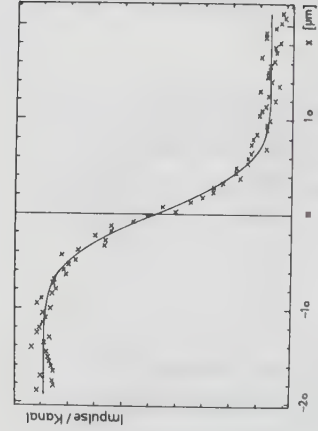
Durch die Meßpunkte wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Elektronenrechner eine Funktion der Form:

$$f(x) = c_1 + c_2(1 - \phi(c_3(x-c_4)))$$

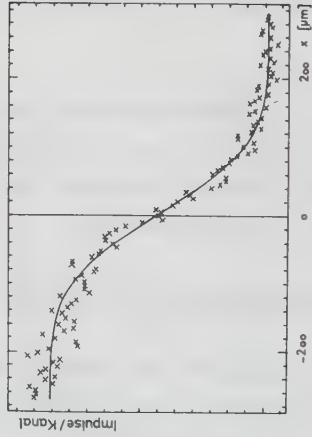
gelegt, entsprechend der aus der Lösung der Differentialgleichung mit den Anfangs- und Randbedingungen folgenden Funktion. Dabei ist x die Ortskoordinate, erhalten aus der Umrechnung der Kanäle in Längenintervalle auf der Probe und ϕ das Fehlerintegral. Die Parameter c_i werden vom Programm unabhängig voneinander variiert. In das Programm wurde gleichzeitig auch die Korrektur der Impulse eingearbeitet, entsprechend Kapitel 3. 3. 1.

Eine Annäherung durch obige Funktion setzt einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten und gleiche Löslichkeit der diffundierenden Substanz in beiden Teilsystemen voraus. Sie schien gerechtfertigt, nachdem die Meßkurven im Rahmen der Meßgenauigkeit nach beiden Seiten gleichen Abfall bzw. Anstieg der Impulsraten aufwiesen, eine derartige Symmetrie einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten nahelegt und außerdem in der Mitte kein Sprung in den Impulsraten auftrat, der verschiedene Löslichkeiten in den Teilsystemen angezeigt hätte.

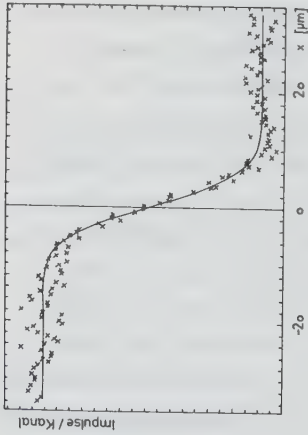
Für einige Messungen sind in Abb. 3. 8. und Abb. 3. 9. die Meßpunkte und die durch sie gelegte Kurve wiedergegeben.



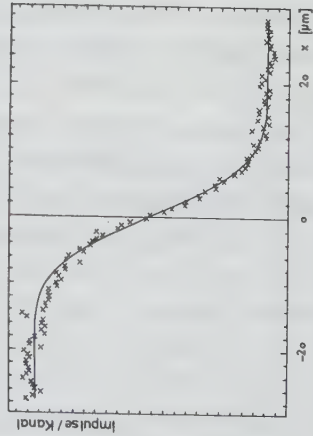
Ca-Diffusion, Probe (3), 690°C, 6.69 d



Ca-Diffusion, Probe (10), 920°C, 14.5 h

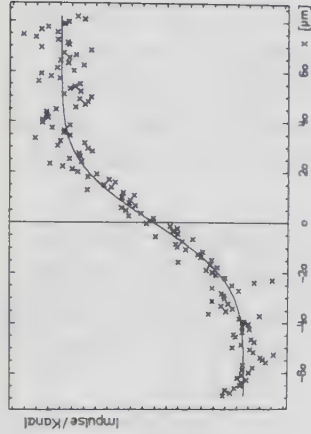


Ca-Diffusion, Probe (2), 652°C, 31.61 d

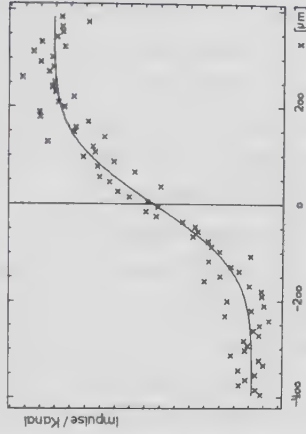


Ca-Diffusion, Probe (6), 795°C, 7.65 h

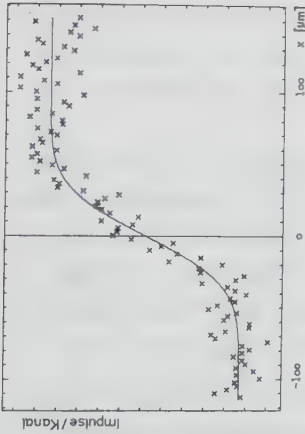
Abb. 3.8. Einige der mit der Mikrosonde gemessenen Diffusionsprofile für Calcium (Kreuzchen) und approximierte Kurven. Neben der Probennummer sind jeweils Diffusionstemperatur und -zeit angegeben.



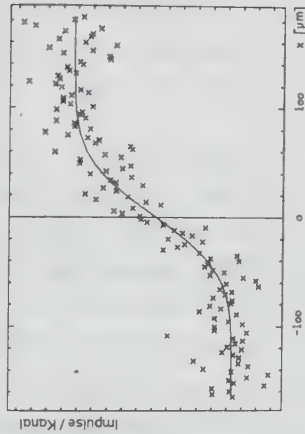
K-Diffusion Probe (6) 795°C, 7.65h



K-Diffusion Probe (9) 895°C, 20.8h



K-Diffusion Probe (1) 580°C, 70.55d



K-Diffusion Probe (7) 800°C, 13.33h

Abb. 3. 9. Einige der mit der Mikrosonde gemessenen Diffusionsprofile für Kalium (Kreuzchen) und approximierte Kurven. Neben der Probennummer sind jeweils Diffusionstemperatur und -zeit angegeben.

Die Parameter der Kurven werden vom Rechenprogramm her mit den möglichen Fehlern angegeben, die sich aus den Abweichungen der Meßpunkte von der Kurve ergeben. Aus dem vom Elektronenrechner errechneten Kurvenverlauf werden nach Korrektur bezüglich der Breite der analysierten Zone die Diffusionskoeffizienten errechnet. Bei den räumlich ausgedehnten Profilen der Kaliumdiffusion lieferte die Korrektur für die Breite der analysierten Zone maximal eine Änderung der Diffusionskoeffizienten von 2% bei Unsicherheiten zwischen 20 und 50%. Dagegen ergaben sich bei der Auswertung der Calciumdiffusion wesentliche Änderungen:

Die Calciumdiffusion der Probe (1), 580°C, 70.55d, konnte nicht ausgewertet werden, da die Eindringtiefe des diffundierten Calcium klein gegenüber der Breite der analysierten Zone war. Die Korrektur betrug bei der Probe (2), 652°C, 31.61d, ca. 20% und sank dann bis unter 1% ab für die Proben (7) bis (10).

Bei den Profilen, bei denen eine wesentliche derartige Korrektur angebracht wurde, ist zu prüfen, ob im Rahmen der Meßgenauigkeit tatsächlich ein Konzentrationsübergang in Form des Fehlerintegrals vorliegt, da nur für diesen Fall die Ergebnisse der Korrekturrechnungen in 3.3.2. gelten. Das ist bei den Profilen, bei deren Umrechnung größere Korrekturen auftraten, im Rahmen der Meßgenauigkeit der Fall.

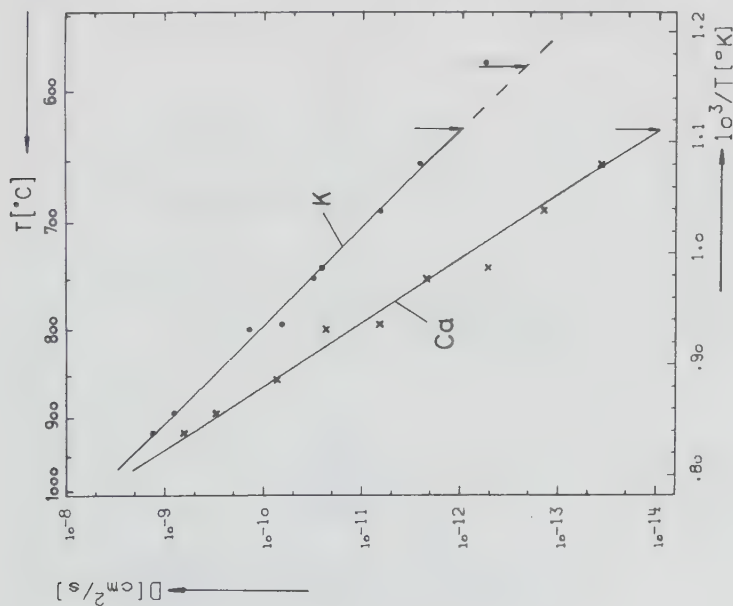
Unter der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten nach ARRHENIUS als $D = D_0 e^{-Q/RT}$ beschrieben werden kann, wurde in Abb. 3.10. $\log D$ gegen $1/T$ aufgetragen. In dieser Auftragung sollen die gemessenen Diffusionskoeffizienten auf Geraden liegen, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie Q bestimmt werden kann und ebenso D_0 aus dem Schnittpunkt der Geraden mit $1/T = 0$.

Die Transformationstemperaturen der beiden Ausgangsgläser wurden eingetragen; zur Ermittlung obiger Geraden wurde der eine unterhalb der Transformationstemperatur liegende Diffusionskoeffizient nicht

Abb. 3. 10.

Temperaturabhängigkeit der chemischen
Diffusionskoeffizienten von Kalium und
Calcium in Kalikalkkieselsäureglas.

• Einzelmessungen für Kaliumdiffusion.
x Einzelmessungen für Calciumdiffusion.
Die ausgezogenen Geraden sind die nach
der Methode der kleinsten Fehlerquadra-
te durch die Meßpunkte gelegten Kurven,
wobei Meßpunkte unterhalb der Transfor-
mationstemperaturen der Gläser (Pfeile)
nicht mit berücksichtigt wurden, da dort
die Kurven einen anderen Verlauf zeigen.



mit herangezogen, da unterhalb des Transformationspunktes ein Kurvenverlauf mit geringerer Aktivierungsenergie zu erwarten ist. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von $\log D$ mit einem Elektronenrechner ermittelten Geraden haben als Vorfaktor D_0 und Aktivierungsenergie Q die Werte:

	Q [kcal/Mol]	D_0 [cm ² /s]
Kaliumdiffusion	51.64	3,624
Calciumdiffusion ...	79.56	21000

Aus der Streuung der Meßpunkte ergibt sich ein mittlerer Fehler der Aktivierungsenergie von + 1 kcal/Mol für die Kaliumdiffusion und von + 2 kcal/Mol für die Calciumdiffusion.

Der Fehler von D_0 ist wegen der Extrapolation für T gegen unendlich bei der Bestimmung von D_0 im wesentlichen durch die Unsicherheit der Steigung der Geraden im Arrheniusdiagramm gegeben; mit anderen Worten: er errechnet sich aus dem mittleren Fehler der Aktivierungsenergie. Es ergibt sich:

$$D_0 = (3.6^{+2.4}_{-1.4}) \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ für die Kaliumdiffusion und}$$

$$D_0 = (2.1^{+3.8}_{-1.35}) \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ für die Calciumdiffusion.}$$

Damit folgt als Endergebnis für die Diffusionskoeffizienten:

$$D_K(T) = (3.6^{+2.4}_{-1.4}) \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp((51.6 \pm 1) \text{ kcal/Mol}/(RT))$$

$$D_{Ca}(T) = (2.1^{+3.8}_{-1.35}) \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp((79.5 \pm 2) \text{ kcal/Mol}/(RT))$$

für den Bereich zwischen 650 und 920°C.

4. Bestimmung räumlicher Brechungsindexänderungen mit dem Interferenzmikroskop

4.1. Meßmethode

Für die Messung des Brechungsindexverlaufs in den Diffusionsproben stand ein Interferenzmikroskop mit einer Grundanordnung nach MICHELSON zur Verfügung. Abb. 4.1. zeigt vereinfacht den Strahlverlauf in einem solchen Gerät, das ursprünglich zur Beurteilung der Qualität von Oberflächen konstruiert wurde. In dieser Arbeitsweise soll auch die Funktion des Interferenzmikroskopes erklärt werden. Anschließend wird gezeigt, wie man mit diesem Gerät in einfacher Weise Brechungsindexänderungen bestimmen kann.

Licht einer Lichtquelle Q gelangt über eine Linse L auf ein Strahlteilerprisma S. Hier wird der Strahl geteilt: Eine Hälfte des Strahls gelangt durch das Objektiv O1 auf den ebenen Referenzspiegel R, wird dort reflektiert und erreicht nach Durchlaufen des Objektivs

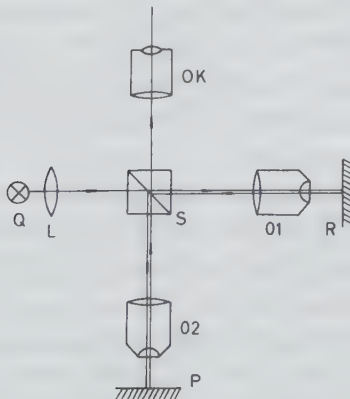


Abb. 4.1. Mikroskop mit Interferenzeinrichtung nach MICHELSON. (Erläuterungen im Text)

über den Spiegel des Prismas teilweise über das Okular OK den Beobachter. Die andere Strahlhälfte gelangt über ein zweites mit 01 identisches Objektiv 02 die Probe P, wird von dort reflektiert und gelangt über das Objektiv und das Prisma ebenfalls teilweise das Okular und den Beobachter. Ist die Probe eben, sind Probe und Referenzspiegel senkrecht zum einfallenden Licht ausgerichtet und sind die optischen Wege des Lichtes von Q über P und R nach OK exakt gleich lang, so addieren sich die beiden Wellen phasenrichtig, es entsteht Helligkeit. Eine Verschiebung der Probe um $\lambda/4$ bedingt, daß sich die beiden Lichtwege nunmehr um $\lambda/2$ unterscheiden, die beiden Wellen löschen sich gegenseitig aus. Weitere Verschiebungen um $\lambda/4$ bringen abwechselnd wieder Helligkeit und Dunkelheit, solange der Wegunterschied nicht länger als die Kohärenzlänge des verwendeten Lichtes ist.

Wird die ebene Probe um einen kleinen Winkel gekippt, dann wird sie von geraden äquidistanten Linien überzogen, die einen Höhenunterschied von jeweils $\lambda/2$ anzeigen. Daraus ergibt sich eine bequeme Methode, längliche Erhöhungen oder Kratzer in einer Oberfläche auszumessen: Man kippt die Probenoberfläche um eine Achse senkrecht zur Längenrichtung der Unebenheit und hat ihr Profil als Auslenkung der vorher geraden Linien, wobei die Auslenkung um einen Streifenabstand jeweils einem Tiefenunterschied von $\lambda/2$ entspricht.

Brechungsindexunterschiede werden nun auf folgende Art und Weise bestimmt. Auf den ebenen Probenspiegel wird ein Glasstück gelegt. Die Verlängerung des optischen Weges und damit der scheinbaren Tiefe an der Stelle x , $h(x)$, ist mit der Dicke der Glasplatte an dieser Stelle $d(x)$ und ihrem dortigen Brechungsindex $n(x)$ verbunden über die Formel: $h(x) = d(x) \cdot (n(x)-1)$.

Ist die Platte überall gleich dick, so lassen sich Brechungsindexänderungen als Änderungen der scheinbaren Tiefe erkennen und

werden so direkt als Auslenkungen dargestellt, wenn man bei Proben, bei denen sich der Brechungsindex nur in einer Richtung ändert (Diffusionsproben), Probe und Spiegel um eine Achse parallel zur Diffusionsrichtung leicht kippt.

Nach dieser Methode wurde die in Abb. 4.2. wiedergegebene Aufnahme angefertigt. Sie zeigt den Brechungsindexverlauf einer zusammengeschmolzenen Glasprobe, die einem längeren Diffusionsprozeß unterworfen wurde. Die Auslenkungen der Interferenzstreifen lassen sich leicht in Brechungsindexunterschiede umrechnen; bei Kenntnis des Brechungsindex mindestens einer Glassorte läßt sich auch die absolute Größe des Brechungsindex angeben. Voraussetzung für die Richtigkeit der Interpretation ist dabei, daß das Licht die Probe geradlinig durchlaufen hat.

In Proben mit einem Brechungsindexgradienten werden aber die Lichtstrahlen abgelenkt. Der hierdurch entstandene Effekt wird im folgenden Kapitel qualitativ behandelt. Bei der in Abb. 4.2. wiedergegebenen Aufnahme konnte der Einfluß durch Auslenkung

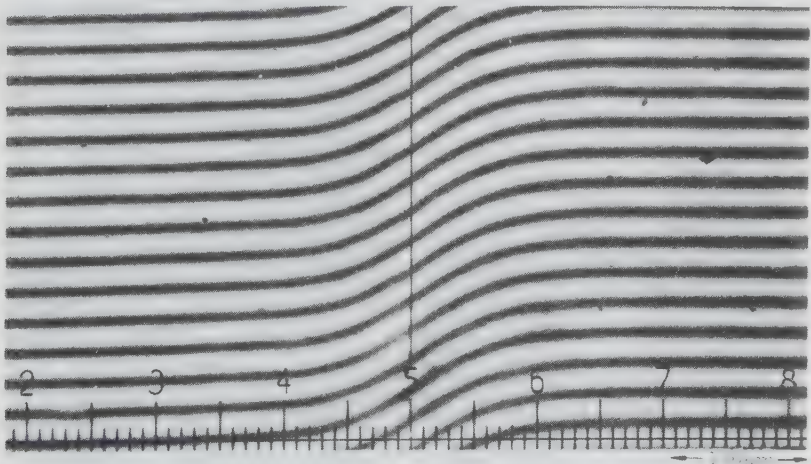


Abb. 4.2. Interferenzaufnahme einer Diffusionsprobe
(Vorprobe, ca. 900°C, 3d.)

der Strahlen vernachlässigt werden, nachdem der Brechungsindexgradient klein war und sich kaum auswirken konnte, da die Probe nur 150 μm dick war.

Um Störinterferenzen zwischen Referenzspiegel und der auf ihm liegenden Probenfläche zu vermeiden - hier liegen reflektierende Flächen innerhalb der Kohärenzlänge der verwendeten grünen Thalliumspektrallinie beieinander - wurde zwischen Referenzspiegel und Probe eine Brechungsindexflüssigkeit gebracht, deren Brechungsindex zwischen denen der beiden Glassorten der Diffusionsprobe lag.

4. 2. Strahlengang in Proben mit Brechungsindexgradienten

Bei dickeren Proben oder solchen mit größerem Brechungsindexgradienten zeigen sich die Auswirkungen des nicht geradlinigen Strahlverlaufs in den Proben darin, daß sich bei den Interferenzaufnahmen in der Nähe der Phasengrenze Überlagerungen zeigten, wie sie in Abb. 4. 3. (1) zu sehen sind, oder daß es zur Ausbildung eines dunklen Saumes kam, wie ihn Abb. 4. 3. (2) und (3) zeigen.

Um quantitative Aussagen über den diesen Effekten zugrundeliegenden Strahlverlauf in den Proben machen zu können, wurde ein Beispiel auf dem Elektronenrechner⁺⁾ numerisch gerechnet. Es wurde dazu angenommen, daß zwei Ausgangsgläser mit Brechungsindizes 1. 500 und 1. 510 vorhanden waren, zwischen denen durch Diffusion ein Brechungsindexverlauf $n(x)$ entstanden war:

$$n(x) = 1. 505 - 0. 005 \phi(x/(2\sqrt{Dt}))$$

mit: x = Koordinate in Diffusionsrichtung,

ϕ = Fehlerintegral

D = Diffusionskonstante

t = Diffusionszeit

Es werden die reduzierten Variablen $X = x/(2\sqrt{Dt})$ und

⁺⁾ Die Rechnungen wurden auf der CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

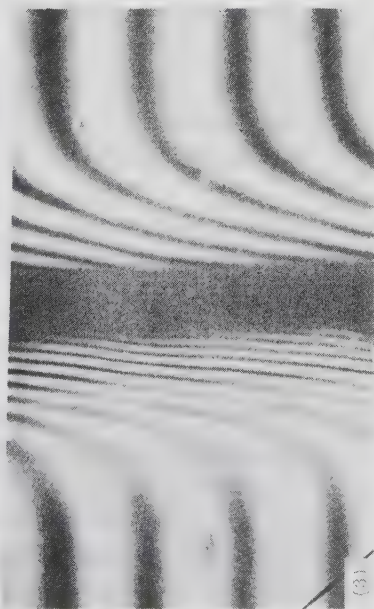
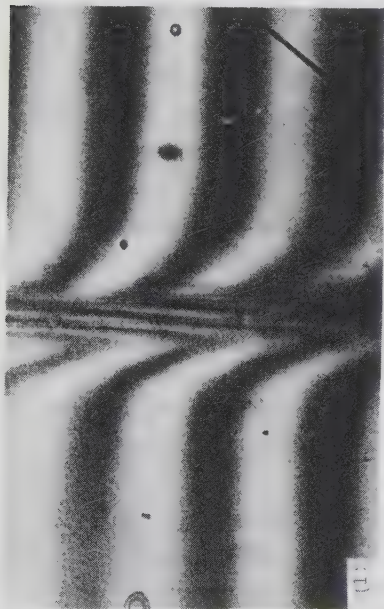
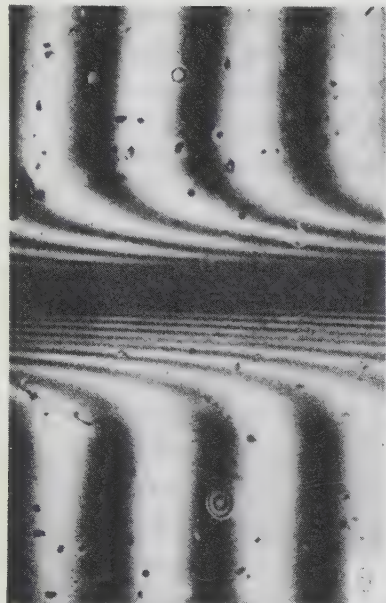


Abb. 4. 3.

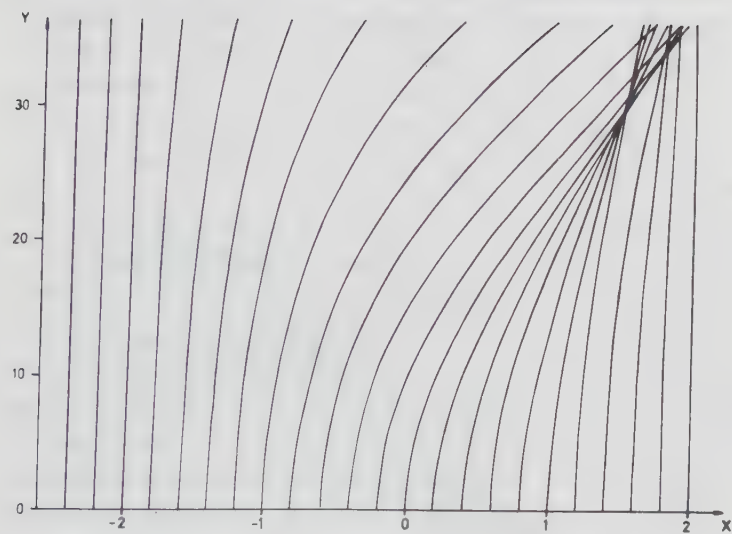
Interferenzaufnahmen dickerer Proben
mit Brechungsindexgradienten:

- (1) Zusätzliche Interferenzerscheinungen durch Strahlüberschneidungen.
- (2) und (3) Unterbrechung der Interferenzkurven wegen mangelnder Auflösung.

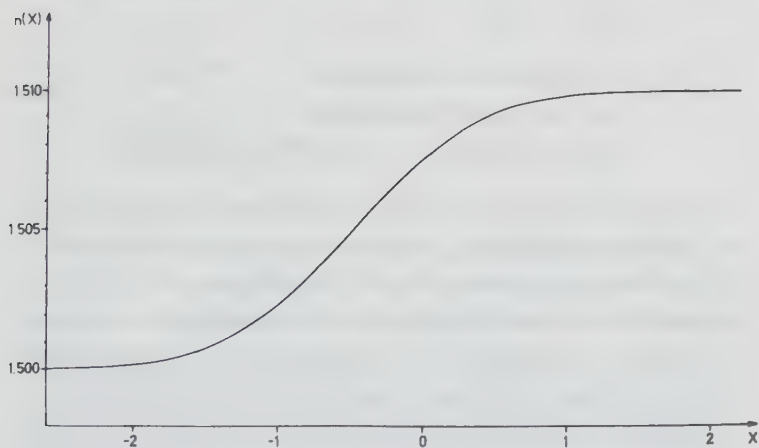
$Y = y/(2\sqrt{Dt})$ eingeführt und die parallel zur Diffusionsrichtung angeschliffene Glasprobe so gelegt, daß ihre Oberfläche in $Y = 0$ liegt. Der Strahlengang senkrecht auf das Glas auffallenden Lichtes wurde auf dem Elektronenrechner iterativ nach dem Brechungsgesetz berechnet. Der Ansatz zum Rechengang ist der Gleiche, wie er in Kap. 4. 3. für die Korrekturrechnungen verwendet wird, der infinitesimale Strahlverlauf dazu wird in Abb. 4. 6. (1) aufgezeichnet werden. Bei den Rechnungen wurde die Schrittweite in X-Richtung so gewählt, daß von Schritt zu Schritt maximal Brechungsindexänderungen von 0,00003 auftraten. Die errechneten Strahlengänge sind zusammen mit dem angenommenen Brechungsindexverlauf in Abb. 4. 4. wiedergegeben, dabei wurde die Y-Koordinate um den Faktor 10 gestaucht. Es ist bemerkenswert, daß die Strahlen trotz eines Brechungsindexunterschiedes von nur 0,01 so abgelenkt werden, daß sie teilweise relativ nah hinter der Glasoberfläche in einer Art inneren "Brennpunkt" zusammenlaufen.

Je nach Größe der reduzierten Variablen Y ergeben sich für die Auswertung von Interferenzaufnahmen mit Brechungsindexverlauf nach Abb. 4. 4. (2) folgende Konsequenzen:

1. Für "dünne" Proben, etwa bis $Y = 5$ sind die Abweichungen der Strahlen in X-Richtung klein, damit ändert sich auch der Brechungsindex längs des Strahlweges nur wenig. Falls Korrekturen überhaupt vorgenommen werden müssen, lassen sich die Verschiebung des Austrittspunktes gegenüber dem Eintrittspunkt des Strahls sowie über den Strahlweg gemittelter Brechungsindex der Abb. 4. 4. (1) leicht entnehmen und korrigieren.
2. Für "mittlere" Proben mit Y-Werten zwischen 5 und 20 müssen Strahlabweichungen und Änderung des Brechungs-



(1)



(2)

Abb. 4. 4. Vorausgesetzte Abhängigkeit des Brechungsindex von der Ortskoordinate x in einer Diffusionsprobe, Bild (2), und daraus resultierender Strahlverlauf in dieser Probe, Bild (1).

index berücksichtigt werden. Ihr Einfluß auf die Form der Interferenzkurve ist in Abhängigkeit von Y in Abb. 4. 5. wiedergegeben.

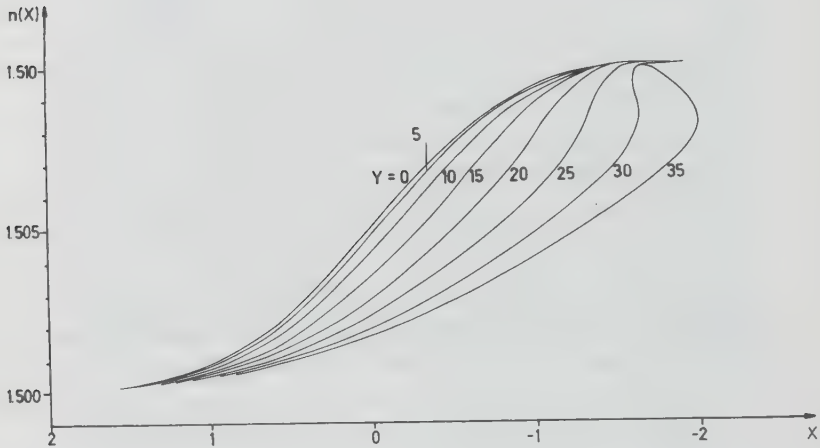


Abb. 4. 5. Unverzerzte Brechungsindexkurve ($Y=0$) und mit dem Interferenzmikroskop erhaltene verzerrte Kurven in Abhängigkeit von der reduzierten Probendichte Y .

Während derartige Kurven mit Y -Werten bis etwa 20 auch gemessen werden können und dann über die Kurven der Abb. 4. 4. (1) korrigierbar sind, wird man Kurven mit Y -Werten um 25 häufig in ihrem steilsten Bereich nicht mehr auflösen können.

Kurven mit Y -Werten über 30 sind bereits Proben zuzuordnen, bei denen der "Brennpunkt" innerhalb der Probe liegt. In einem Gebiet hinter dem inneren Brennpunkt treten dann an jedem Punkt der Probenfläche mehrere Strahlen aus, die an verschiedenen Stellen in die Probe eingetreten sind. Durch Interferenz dieser Strahlen miteinander und mit den Referenzstrahlen des Interferenz-

mikroskops kommt es dann zu den Überlagerungen, wie sie in Abb. 4. 3. (1) zu sehen sind. Durch die begrenzte Auflösung des Mikroskops und die kurze Kohärenzlänge des verwendeten Lichtes kommt es in Fällen noch größerer Y-Werte zu dem grauen Saum ohne erkennbare Interferenzstreifen, wie er in Abb. 4. 3. (2) und (3) wiedergegeben ist.

Es ist hier anzumerken, daß bei den untersuchten Proben nur ein Brechungsindexunterschied von 0,00667 besteht gegenüber dem für obige Rechnungen angenommenen Unterschied von 0,01. Wenn es auch nicht möglich ist, die Ergebnisse der Rechnungen bei Abänderungen der n in einfacher Weise (z. B. durch Umeichen der X-und/oder Y-Maßstäbe) zu übertragen, liegen qualitativ die gleichen Verhältnisse vor, mit kleineren Strahlablenkungen und einer Verschiebung des "Inneren Brennpunktes" zu größerem Abstand von der Einfallsebene des Lichtes in der Probe.

Wie groß die Strahlabweichungen bei abgeändertem Brechungsindexunterschied in dem Bereich sind, in dem sie für Korrekturen von Interferenzkurven interessieren, werden die folgenden Korrekturrechnungen u. a. zeigen.

4. 3. Korrekturrechnungen

Bei dem bisher Behandelten wurde der Brechungsindexverlauf der Funktion nach als bekannt vorausgesetzt. Im allgemeinen Fall, z. B. bei der Diffusion mehrerer Komponenten, sind kompliziertere Übergänge zu erwarten, deren Form von vornherein nicht bekannt ist. Es stellt sich somit prinzipiell die Aufgabe, aus einer gemessenen Interferenzkurve iterativ auf den unbekannten Brechungsindexverlauf zurückzurechnen, durch den er erzeugt wird.

Zur Korrektur geringer Strahlabweichungen muß lediglich der Brechungsindex in dem kleinen Bereich bekannt sein, den der Strahl durchläuft. Bei größeren Strahlabweichungen in dickeren Proben oder durch größere Brechungsindexgradienten sind die Abweichungen dagegen eine Funktion des Brechungsindex über einen größeren Bereich. Um hier den Brechungsindexverlauf aus einer gemessenen Interferenzkurve zu errechnen, muß man die Interferenzkurve im gesamten Bereich lückenlos ermittelt haben. Das ist aber durch die Strahlüberschneidungen im Fall dickerer Proben und größerer Brechungsindexgradienten nicht möglich. So ist man gezwungen, die Proben möglichst dünn zu schleifen, damit der Brechungsindexverlauf lückenlos ermittelt werden kann. Es zeigte sich in der Praxis, daß dann in der Regel die Strahlabweichungen nur noch so klein sind, daß zu ihrer Korrektur nur noch der Brechungsindexverlauf in der Umgebung des betrachteten Punktes bekannt sein muß.

Zur Berechnung der Strahlabweichungen liege die Probe derart in einem Koordinatensystem (siehe Abb. 4. 6.), daß der Brechungsindex nur noch eine Funktion der Koordinate x ist und zu größeren x hin ansteigt. Die Glasoberfläche liege bei $y = 0$; bei $x = 0$ möge ein Lichtstrahl senkrecht auf die Glasoberfläche fallen. In einem infinitesimalen Bereich läuft der Strahl noch geradeaus, dann wirkt der Brechungsindexgradient im Glas. Nach dem Brechungsgesetz gilt:

$$n_0 \cdot \sin \Theta_0 = n_1 \cdot \sin \Theta_1 = n_2 \cdot \sin \Theta_2 = n_3 \cdot \sin \Theta_3 = \dots$$

Allgemein makroskopisch gesehen folgt:

$$n_0 \cdot \sin \Theta_0 = n(x) \cdot \sin \Theta(x), \text{ siehe auch Abb. 4. 6. (2).}$$

Mit $\Theta_0 = 90^\circ$ folgt daraus:

$$\sin \Theta(x) = n_0 / n(x) \quad (4. I)$$

Für die Berechnung des Strahlenweges wird ausgegangen von der Steigung der Kurve: $\frac{dy}{dx} = \tg \Theta$, $dy = \tg \Theta dx$, Θ aus (4. I) eingesetzt:
 $dy = \tg (\arcsin (n_0 / n(x))) dx$

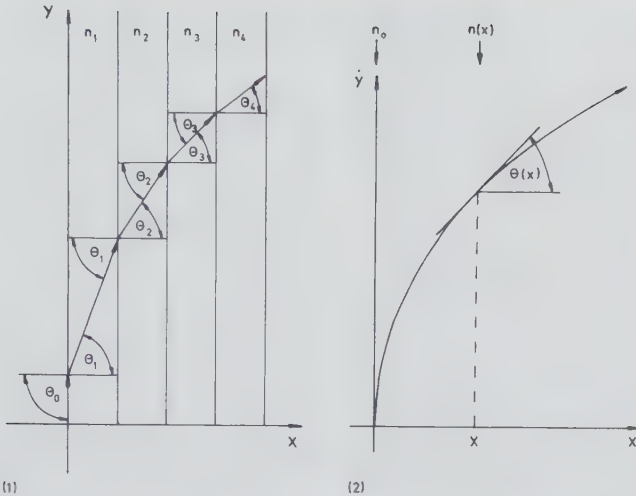


Abb. 4. 6. Strahlverlauf in Proben mit Brechungsindexänderung in x-Richtung: (1) infinitesimal, (2) makroskopisch.

$$dy = \frac{1}{\sqrt{(n(x)/n_0)^2 - 1}} dx$$

In dem kleinen Bereich, in dem die Strahlabweichungen errechnet werden sollen, möge der Gradient des Brechungsindex konstant sein: $n(x) = n_0 (1+ax)$, $a = \frac{1}{n_0} \frac{dn}{dx} = \text{const.}$

$$dy = \frac{1}{\sqrt{(1+ax)^2 - 1}} dx = \frac{dx}{\sqrt{a^2 x^2 + 2ax}}$$

Nach (44) lautet die Lösung dieser Differentialgleichung:

$y = \frac{1}{a} \ln(ax + 1 + \sqrt{a^2 x^2 + 2ax})$, nachdem auf grund der Anfangsbedingungen die Integrationskonstante wegfällt. Mit $Y = ay$ und $X = ax$ folgt:

$$Y = \ln(1+X + \sqrt{X^2 + 2X}), \quad e^Y = 1+X + \sqrt{X^2 + 2X}, \quad (e^Y - 1 - X)^2 = X^2 + 2X$$

$$(e^Y - 1)^2 - 2X(e^Y - 1) + X^2 = X^2 + 2X$$

$$X = \frac{(e^Y - 1)^2}{2e^Y} = \frac{e^{2Y} - 2e^Y + 1}{2e^Y} = \frac{e^Y}{2} - 1 - \frac{e^{-Y}}{2} = \cosh(Y) - 1$$

Für kleine Y folgt: $X \approx Y^2/2$, $ax \approx a^2 y^2/2$, $x \approx ay^2/2$

$$x \approx \frac{1}{2n_0} \cdot \frac{dn}{dx} \cdot y^2 \quad (4. II)$$

Während bei den verwendeten Proben die Vernachlässigung höherer Potenzen von Y in obiger Näherung bedeutungslos ist - die Fehler der für sich bereits kleinen Korrekturgröße sind unter 1 % - muß bei der Anwendung der Korrekturformel jeweils geprüft werden, ob im Bereich der berechneten Abweichungen in guter Näherung mit einem konstanten Brechungsindexgradienten gerechnet werden kann. Dabei ist wegen des zweimaligen Durchlaufs des Lichtes durch die Probe jeweils die doppelte Probendicke zu berücksichtigen.

Die durch die Ablenkung der Strahlen in Proben mit Brechungsindexgradienten hervorgerufenen Abweichungen können durch Verwendung eines Interferenzmikroskopes nach MACH-ZEHNDER (Leitz) oder nach JAMIN-LEBEDEFF (Zeiss) vermindert werden - im Gültigkeitsbereich obiger Näherungsformel betragen sie nur ein Viertel - da in diesen Anordnungen der Strahl die Probe nur einmal durchlaufen muß.

4. 4. Brechungsindexmessungen an Diffusionsproben

Die Diffusionsproben konnten auf Dicken zwischen 150 und 185 μm planparallel geschliffen und poliert werden. Bei der Anfertigung der Interferenzaufnahmen wurde durch geeignetes Kippen des Referenzspiegels dafür gesorgt, daß die Interferenzstreifen im ungestörten Glas möglichst parallel zur Diffusionsrichtung laufen und eine Vergrößerung des Brechungsindex durch ein Auslenken der Interferenzstreifen nach oben angezeigt wird. Die Interferenzaufnahmen sind in Abb. 4. 7. wiedergegeben, das Glas mit dem geringeren K_2O - und höheren CaO -Gehalt befindet sich jeweils auf der linken Seite. Die Aufnahmen wurden mit Ausnahme von Abb. 4. 7. (1w) mit Licht der grünen Spektrallinie von Thallium durchgeführt. Die verwendete Linie zeichnet sich durch eine lange Kohärenzlänge von einigen Zehntelmillimetern aus und wird gängigerweise für Messungen mit dem

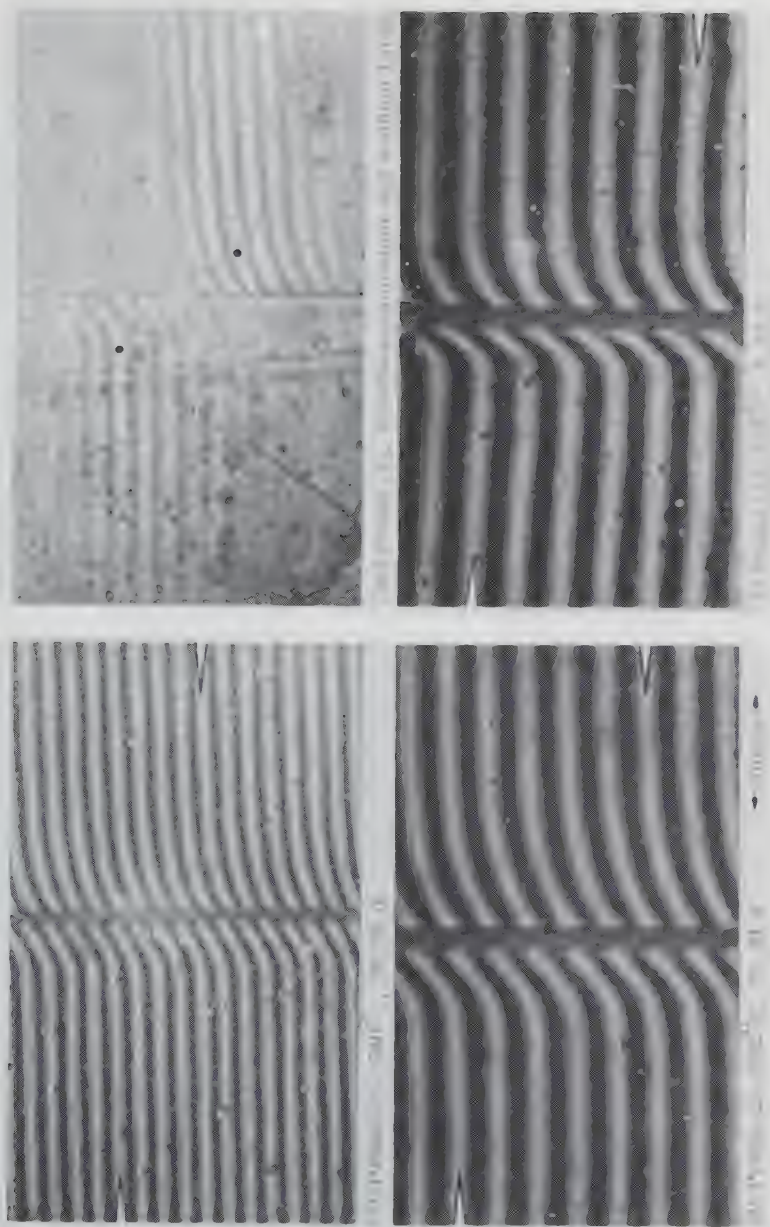


Abb. 4. 7. Interferenzaufnahmen von Diffusionsproben, falls nicht anders angegeben, mit Licht der Wellenlänge 533 nm einer Thalliumspektrallampe aufgenommen. (Wird fortgesetzt.)

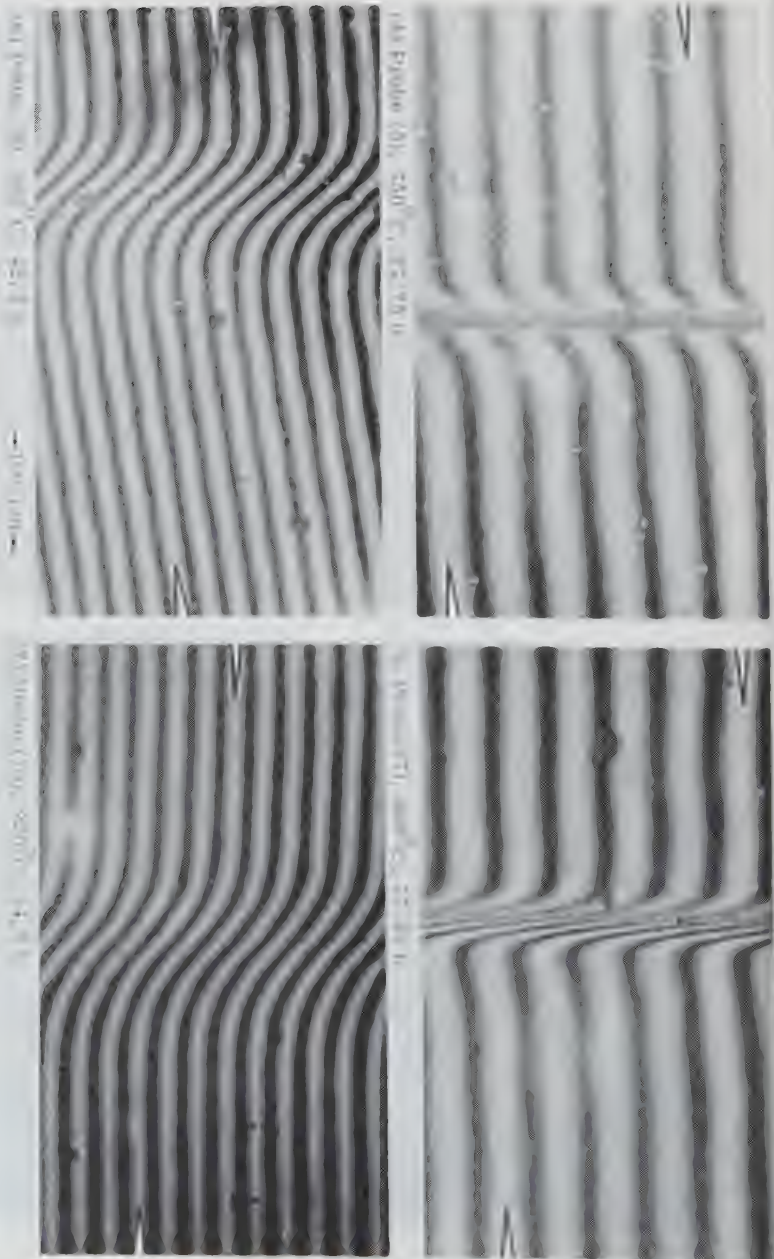


Abb. 4.7. (Fortsetzung.) Interferenzabbildungen von Diffusionsproben mit Licht der Wellenlänge 535 nm einer Thalliumspektrallampe aufgenommen.

Interferenzmikroskop benutzt. Die Aufnahme der Abb. 4. 7. (1w) wurde mit weißem Glühlampenlicht durchgeführt, dessen Kohärenzlänge nur einige wenige Wellenlängen beträgt.

Die Interferenzkurven sollen nun in Brechungsindexkurven umgerechnet werden, dabei sind die auf Grund der Strahlabweichungen erforderlichen Korrekturen durchzuführen.

Die Interferenzaufnahmen der Diffusionsproben lassen sich in drei Typen gliedern:

Bei tiefen Temperaturen ist trotz langer Diffusionszeiten die Diffusion nicht weit genug fortgeschritten, um die Interferenzkurven in Proben mit Dicken zwischen 150 und 185 μm durchgehend verfolgen zu können, Abb. 4. 7. Aufnahmen (1) bis (4). Die Zuordnung der zugehörigen Teile eines unterbrochenen Streifens läßt sich experimentell und rechnerisch vornehmen. Experimentell geht man dazu so vor, daß man an Stelle der normalerweise verwendeten Thalliumspektrallinie mit 535 nm Wellenlänge und einer Kohärenzlänge in der Größenordnung von Zehntelmillimetern nunmehr weißes Licht verwendet. Zu jeder der Wellenlängen des weißen Lichtes gehört ein Interferenzstreifensystem mit einem für die spezielle Wellenlänge charakteristischen Streifenabstand, entsprechend $\lambda/2$ Höhenunterschied. Die Interferenzsysteme überlagern sich, was zur Folge hat, daß man nur in der Umgebung der Stelle, für die die beiden optischen Wege im Interferenzmikroskop exakt gleich lang sind, einige wenige Interferenzstreifen erkennt. Die Streifen weisen verschiedene Farbfolgen auf, bis auf den Streifen der dem Gangunterschied null entspricht, und der als einziger Streifen praktisch weiß ist. Die Aufnahme (1w) der Abb. 4. 7. ist mit weißem Licht aufgenommen worden, sie zeigt die gleiche Probe wie die Aufnahme (1). Der weiße Streifen läßt sich im farbigen Bild gut erkennen, er ist im Schwarzweißbild durch einen Punkt gekennzeichnet worden. Die Zuordnung der zugehörigen Teile eines unterbrochenen Interferenzstreifens ist rechnerisch möglich, wenn man die

Probendicke und die Brechungsindizes rechts und links im ungestörten Glas kennt.

Da mit Thalliumlicht der Wellenlänge 535 nm gearbeitet wurde, interessiert der Brechungsindex bei dieser Wellenlänge, $n_{535 \text{ nm}}$. Für das zur Verfügung stehende und zu den Brechungsmessungen verwendete Eintauchrefraktometer waren weder Tabellen für 535 nm erhältlich noch die genauen optischen Daten für die Prismen und Eichgläser des Eintauchrefraktometers, aus denen man sich eigene Tabellen hätte errechnen können.

So wurde zur Bestimmung von $n_{535 \text{ nm}}$ folgender Weg gewählt: Die verwendeten Gläser zählen optisch gesehen zu den Krongläsern. Für eine Reihe von Krongläsern der Fa. SCHOTT, Mainz, liegen die optischen Daten vor, ebenso für einige $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ -Gläser aus (17). Aus diesen Daten konnte einheitlich eine Differenz $n_{535 \text{ nm}} - n_D$ von 0.0027 ± 0.00005 ermittelt werden. Mit diesem Wert wurde $n_{535 \text{ nm}}$ für die verwendeten Gläser über den gemessenen n_D -Wert bestimmt; es ergab sich:

$$\text{Glas A: } n_{535 \text{ nm}} = 1.51296 \pm 0.00008$$

$$\text{Glas B: } n_{535 \text{ nm}} = 1.50629 \pm 0.00008$$

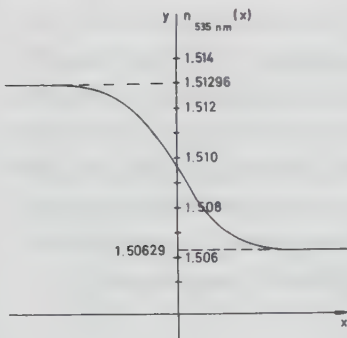
Mit diesen Daten ist die Zuordnung der zugehörigen Teile eines unterbrochenen Interferenzstreifens rechnerisch möglich; für die Probe (2), deren Interferenzbild in Abb. 4. 7. wiedergegeben ist, ergibt sich zum Beispiel: Bei einer Dicke $d = 185 \mu\text{m}$, der Wellenlänge $\lambda = 535 \text{ nm}$ und einem Brechungsindexunterschied $\Delta n = 0.00667$ ist der Interferenzstreifenunterschied N in den ungestörten Gläsern:

$$N = 2d\Delta n/\lambda = 2 \cdot 185 \mu\text{m} \cdot 0.00667/535 \text{ nm} \approx 4.6.$$

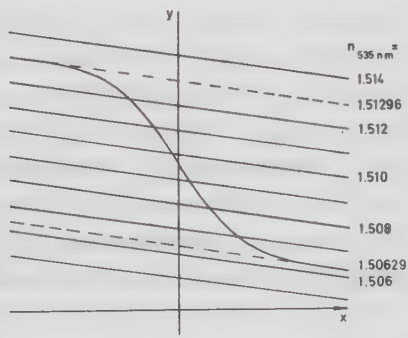
Somit liegt die Interferenzlinie rechts im ungestörten Glas um die Breite von 4.6. Linienabständen tiefer als links im ungestörten Glas. Die Zuordnung wurde für alle Proben gerechnet, für je eine der Interferenzkurven wurden die beiden zusammengehörenden Stücke am Rand durch Pfeile gekennzeichnet. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Interferenzaufnahmen

im weißen Licht und mit den durchgehend gemessenen Interferenzlinien der Aufnahmen (5), (6) und (7).

Zum Umeichen einer Interferenzkurve in eine Brechungsindexkurve wird eine Interferenzkurve aus der Kurvenschar herausgezeichnet. Der Interferenzaufnahme wird weiterhin die Richtung der Phasengrenze entnommen und als Y-Achse eines Koordinatensystems genommen, dessen X-Achse dann in Diffusionsrichtung weist. Bei den Interferenzaufnahmen wurde versucht, die Interferenzstreifen im ungestörten Glas in Diffusionsrichtung laufen zu lassen. Ist das gelungen, kann man einfach die Y-Achse über die bekannten Brechungsindizes der Ausgangsgläser und den linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindexänderung und Auslenkung der Interferenzstreifen umeichen. (Abb. 4. 8. (1)). Gelingt es nicht, die Interferenzstreifen im ungestörten Glas in Diffusionsrichtung auszurichten, müssen die Brechungsindizes in einem schiefwinkligen System abgelesen werden. (Abb. 4. 8. (2)).



(1)



(2)

Abb. 4. 8. Umeichung von Interferenzkurven in Brechungsindexkurven

Der auf diese Weise erhaltene Brechungsindexverlauf muß noch korrigiert werden, da die Strahlen beim Durchlaufen der Probe im Brechungsindexgradienten abgelenkt worden sind. Die Korrekturen wurden nach der berechneten Näherungsformel (siehe Seite -49-) durchgeführt. Die korrigierten Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Ortskoordinate in Diffusionsrichtung sind in Abb. 4. 9. wiedergegeben. Die Kurven sind im Gegensatz zu den Mikrosondenmessungen nur mit geringen Fehlern behaftet durch die Unsicherheit auf Grund der Unschärfe der Interferenzkurven. Es wirken sich aber die Lücken in den Kurven bei nur geringen Eindringtiefen der diffundierenden Komponenten störend aus. Um diese Lücken zu schließen, muß man zu wesentlich längeren Diffusionszeiten übergehen, eine Technik entwickeln, die es gestattet wesentlich dünnere Proben herzustellen und auszumessen oder man muß zu indirekten Methoden übergehen, wie zur folgenden Berechnung der Brechungsindexübergänge aus anderweitig gemessenen Diffusionskoeffizienten.

Im Gegensatz zu der benutzten Interferenzanordnung nach MICHELSON und den oben angeführten Anordnungen nach MACH - ZEHNDER oder JAMIN - LEBEDEFF liefern Vielstrahlinterferenzen z. B. unter Verwendung eines PEROT - FABRY - Interferometers und eines Lasers als Lichtquelle mit großer Kohärenzlänge prinzipiell wesentlich schärfere und so exakter auszumessende Interferenzstreifen. Vielstrahlinterferenzmessungen können aber an den vorliegenden Diffusionsproben nicht zur Anwendung kommen, da die Strahlen in dieser Anordnung die Probe viele Male durchlaufen müssen. Dabei werden die Strahlabweichungen durch den Brechungsindexgradienten immer größer, so daß eine Auswertung der so erhaltenen Interferenzaufnahmen unmöglich wird.

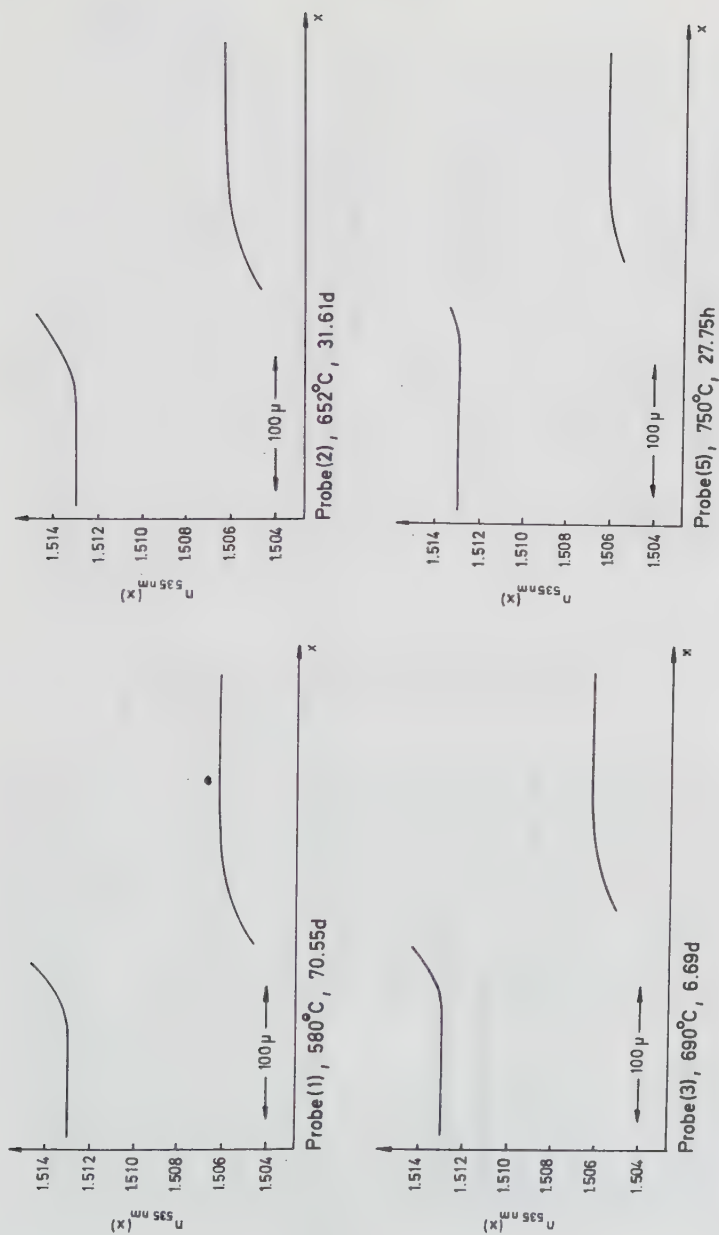


Abb. 4. 9. Brechungsindexverlauf in Diffusionsproben, soweit er mit dem Interferenzmikroskop bestimmbar war. Neben Probennummer sind Diffusionstemperatur und -zeit angegeben. (Wird fortgesetzt.)

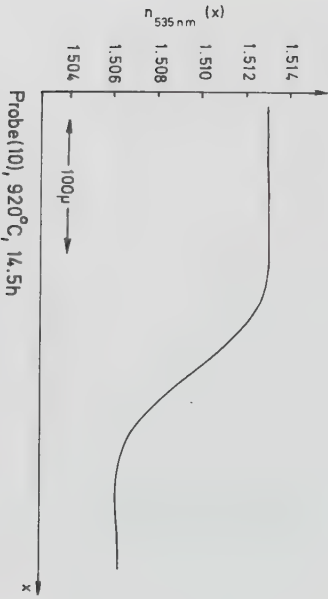
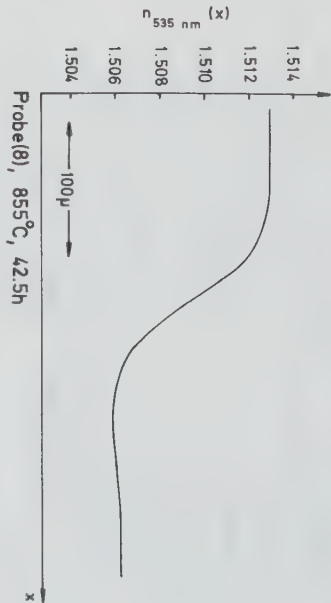
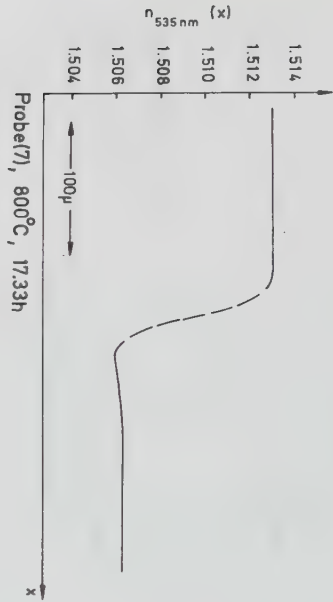


Abb. 4. 9. (Fortsetzung:)

Brechungsindexverlauf in Diffusionsproben, soweit er mit dem Interferenzmikroskop bestimmbar war. Neben der Probennummer sind jeweils Diffusionstemperatur und -zeit angegeben.

5. Diskussion

5.1. Vergleich der Ergebnisse beider Meßmethoden miteinander

Zum Vergleich der Ergebnisse der Mikrosondenmessungen mit denen der optischen Untersuchungen ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsindex der Gläser zu kennen. Bei Kenntnis dieses Zusammenhanges ist es möglich, die aus den Mikrosondenmessungen erhaltene chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Ortskoordinante in Diffusionsrichtung in den Brechungsindexverlauf umzurechnen und diesen dann mit dem direkt gemessenen Brechungsindexverlauf zu vergleichen. In gleicher Weise muß man wissen, wie sich der Brechungsindex bei Änderungen im Gehalt einer Komponente verhält, wenn man aus dem Brechungsindexverlauf Aussagen über die Diffusion der verschiedenen in Frage kommenden diffundierenden Komponenten machen will.

5.1.1. Zusammenhang zwischen Brechungsindex und chemischer Zusammensetzung von Gläsern

Bei fester Temperatur ist der Brechungsindex von Gläsern eine Funktion der chemischen Zusammensetzung, der thermischen Vorbehandlung und des mechanischen Zustandes der Probe (18). Nachdem die Einflüsse von thermischer Vorbehandlung klein sind und durch sorgfältiges Tempern gleiche, reproduzierbare Ausgangssituationen geschaffen werden können, kann man unter diesen Voraussetzungen den Brechungsindex als Funktion nur der chemischen Zusammensetzung beschreiben.

Das hat Anlaß zu einer Reihe von Ansätzen gegeben, mit denen man den Brechungsindex eines Glases aus der Zusammensetzung errechnen kann (4, 5, 6, 7, 8, 9), weitere Literaturhinweise in (9). Je nach Genauigkeit und Variationsbreite bezüglich der erfaßten Zusammensetzungen sind die Methoden in ihrem Rechenaufwand verschieden.

Stellt man bei großen Änderungen im Gehalt der einzelnen Komponenten nicht zu hohe Ansprüche an die Exaktheit der Vorausberechnungen, so wird man mit einem linearen Ansatz auskommen:

$$n_{\lambda} = \sum_i c_i f_{\lambda,i} \quad (5.1.)$$

n_{λ} = Brechungsindex des Glases für die Wellenlänge λ .

c_i = Anteil der Komponente i im Glas, in der Regel in Gew. - %.

$f_{\lambda,i}$ = Faktoren (z. B. nach (4, 5, 6, 7, 8, 9)) für den Einfluß der Komponente i auf den Brechungsindex des Glases bei der Wellenlänge λ . (λ ist in der Regel die Wellenlänge der gelben Natriumlinie, $n_{\lambda} = n_D$, $f_{\lambda,i} = f_{D,i}$.)

Die Faktoren $f_{\lambda,i}$ der einzelnen Autoren weichen zum Teil beträchtlich voneinander ab. Für geringe Änderungen in den Gehalten der einzelnen Komponenten werden bessere Ergebnisse mit selbst berechneten $f_{\lambda,i}$ erhalten, die dann natürlich nur in dem betrachteten engen Bereich verbesserte Ergebnisse liefern.

Zur Errechnung der Faktoren für SiO_2 , K_2O und CaO im Bereich der Zusammensetzung der Glassorten A und B (siehe Tab. 2. 1.) wurden neben A und B noch zwei Gläser verwendet, die durch Änderung im K_2O -Gehalt aus ihnen hergestellt wurden und folgende chemische Zusammensetzung und Brechungsindizes aufwiesen:

	Glas C (Gew. -)	Glas D (Gew. -)
SiO_2	72.47	76.10
K_2O	17.52	17.52
CaO	9.74	6.09
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.08	0.08
MgO	0.07	0.07
Na_2O	0.13	0.13
$n_{535 \text{ nm}}$	1.51492	1.50406

Tab. 5.1. Daten weiterer Gläser zur Berechnung der $f_{\lambda,i}$ (s. o.).

Die Analysedaten müssen für die Berechnung des Brechungsindex auf 100,00% normiert werden, da sonst ein wesentlicher Fehler bei der Berechnung des auf 0,00003 genau bestimmbaren Brechungsindex über von 100,00% abweichende Mengenangaben verursacht werden.

Die Beiträge der Verunreinigungen zum Brechungsindex wurden nach Literaturwerten (4, 6, 8) berücksichtigt. Mit den von den vier Gläsern A bis D zur Verfügung stehenden vier Gleichungen zur Bestimmung der drei Unbekannten $f_{535 \text{ nm}, i}$ ist das Gleichungssystem überbestimmt. Die Tatsache, daß das Ergebnis im Rahmen von vier gültigen Stellen die Gleichungen erfüllt, bestätigt für den Bereich der interessierenden Zusammensetzungen die Gültigkeit des linearen Ansatzes bei der Berechnung des Brechungsindex aus der Zusammensetzung. Die Beiträge $f_{535 \text{ nm}, i}$ der einzelnen Komponenten zum Brechungsindex $n_{535 \text{ nm}}$ ergaben sich, bezogen auf Mengenangaben der Komponenten in Gewichtsprozent, als:

Tab. 5.2.

$$f_{535 \text{ nm}, \text{SiO}_2} = 0.01462$$

$$f_{535 \text{ nm}, \text{K}_2\text{O}} = 0.01596$$

$$f_{535 \text{ nm}, \text{CaO}} = 0.01761$$

5.1.2. Gemessene Brechungsindexübergänge im Vergleich mit den aus den Ergebnissen der Sondenmessungen errechneten Übergängen

Um aus dem gemessenen Verlauf der Kalium- und Calciumkonzentration den Brechungsverlauf zu errechnen, muß man sich überlegen, wie die Diffusion im Glas vor sich geht und ob nach Abschluß des Diffusionsprozesses tatsächlich die dem gemessenen Kalium- und Calciumgehalt entsprechende Sauerstoffmenge an jeder Stelle im Glas vorhanden ist, so daß man die im Abschnitt 5.1.1. errechneten Koeffizienten für die Oxide verwenden darf.

Nach den gängigen Vorstellungen wird das Netzwerk der Silikatgläser aus SiO_4 -Tetraedern gebildet, bei denen das Si-Atom in der Tetraeder-

mitte liegt und die Sauerstoffatome in den Ecken. Die Tetraeder sind über die Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, die Sauerstoffatome an den Ecken gehören jeweils beiden Tetraedern an. Die Bindungen zwischen Silicium und Sauerstoff sind gemischte Bindungen mit teils kovalentem teils ionogenem Charakter. Die so mit zwei Siliciumatomen verbundenen Sauerstoffatome werden Brückensauerstoffatome genannt.

Dieses Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern wird durch Netzwerkwandler aufgelockert, zu den Netzwerkwandlern gehören auch das verwendete K_2O und CaO . Kalium und Calcium liegen in den Gläsern als Ionen K^+ und Ca^{2+} vor, der zu ihnen gehörende Sauerstoff ist nur an ein Si-Atom gebunden und negativ geladen, er wird "endständiger" Sauerstoff genannt. Kalium und Calcium diffundieren also als Ionen. In den Glasproben liegt aber nach Beendigung des Diffusionsprozesses Elektroneutralität vor. Das bedeutet, daß zu jedem positiv geladenen Ion die entsprechende Menge negativ geladener endständiger Sauerstoffatome vorhanden ist. Nach dem in den untersuchten Gläsern Kalium und Calcium verschieden schnell diffundieren und so ein Ladungsausgleich allein unter ihnen nicht stattfand, bedeutet das, daß entweder endständiger Sauerstoff mitdiffundiert ist und/oder Silicium in entgegengesetzter Richtung diffundierte, wobei das Siliciumatom die vorher mit ihm gebundenen Sauerstoffatome als negativ geladenen endständigen Sauerstoff zurückgelassen hat, um seinerseits mit vorher endständigem Sauerstoff chemische Bindungen einzugehen.

Obwohl die gemessenen Kalium- und Calciumatome als Ionen diffundiert sind, ist also über die Elektroneutralität sicher gestellt, daß zu jedem Kalium-, Calcium- und Siliciumatom die zugehörige Menge an Sauerstoff an jeder Stelle im Glas vorhanden ist und so die Koeffizienten für die entsprechenden Oxide zur Berechnung des Brechungsindexverlaufs aus der Zusammensetzung angewandt werden können.

Die Berechnung des Brechungsindexverlaufs geschieht nun nach der Formel (5. I.):

$$n_{535 \text{ nm}} = \sum_i c_i \cdot f_{535 \text{ nm}, i}$$

Sie lautet in ortsabhängiger Schreibweise und für die verwendeten Proben:

$$n_{535 \text{ nm}}^{(x)} = n_{535 \text{ nm, Ver.}} + f_{535 \text{ nm, SiO}_2} \cdot c_{\text{SiO}_2}^{(x)} + f_{535 \text{ nm, K}_2\text{O}} \cdot c_{\text{K}_2\text{O}}^{(x)} + f_{535 \text{ nm, CaO}} \cdot c_{\text{CaO}}^{(x)} \quad (5. \text{ II. })$$

$n_{535 \text{ nm, Ver.}}$ = Beitrag der Verunreinigungen zum Brechungsindex des Glases für die Wellenlänge 535 nm, dieser Beitrag beträgt angenähert 0,004.

$c_i^{(x)}$ = Konzentration der Glaskomponente i in Gew.-% in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x, die in Diffusionsrichtung gelegt wird.

Zur Berechnung des Brechungsindexverlaufs nach dieser Formel wird nun davon ausgegangen, daß der Verlauf der K_2O - und CaO -Konzentration aus den Mikrosondenmessungen mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist. Für den Verlauf der SiO_2 -Konzentration müssen verschiedene Annahmen gemacht und überprüft werden.

Für den ersten Ansatz wird angenommen, daß die Anzahl der Siliciumatome pro Volumenelement konstant geblieben ist, während sich die Kalium- und Calciumgehalte entsprechend den Ergebnissen der Mikrosondenmessungen geändert haben:

$$c_{\text{K}_2\text{O}}^{(x)} = c_{\text{K}_2\text{O}}^0 + 0,5 c_{\text{K}_2\text{O}}^1 \phi((x-x_0)/(2\sqrt{D_K t})) \quad (5. \text{ III. })$$

$$c_{\text{CaO}}^{(x)} = c_{\text{CaO}}^0 - 0,5 c_{\text{CaO}}^1 \phi((x-x_0)/(2\sqrt{D_{\text{Ca}}} t))$$

$$c_{\text{SiO}_2}^{(x)} = c_{\text{SiO}_2}^0$$

c_i^0 = mittlere Konzentration von i an $x = x_0$

x_0 = Mittellage

c_i^1 = Unterschied im Gehalt von i in den beiden Halbräumen vor Beginn der Diffusion

D_i = Diffusionskoeffizient von i für die jeweils betrachtete Diffusions-
temperatur und

t = dazugehörige Diffusionszeit, der die entsprechende Probe unter-
worfen wurde (siehe Tab. 2. 3.).

Die Annahme, daß der SiO_2 -Gehalt konstant bleibt, setzt voraus, daß keine Siliciumdiffusion stattfindet und außerdem die diffundierenden Kationen samt den zum Ladungsausgleich mitzuführenden Sauerstoffanionen auf der einen Seite zusätzliche Netzwerklücken zurücklassen, die sich nicht schließen dürfen, und auf der anderen Seite in vorhandenen Netzwerklücken Platz finden, ohne das Netzwerk aufzuweiten. Dieser Fall ist ziemlich unwahrscheinlich, vor allem wegen des Platzbedarfs des Sauerstoffs und wegen der Diffusionstemperaturen, bei denen sich die Gläser meist oberhalb ihres Erweichungspunktes befanden. Am ehesten könnte er eingetreten sein bei der Probe (1), bei der sich beide Glassorten sogar unterhalb ihres Transformationspunktes befanden. Der nach der Formel (5. II.) unter Annahme von Konzentrationen nach (5. III.) vom Elektronenrechner gerechnete und gezeichnete Brechungsindexverlauf ist in Abb. 5. 1. gestrichelt wieder gegeben und dazu die gemessene Kurve (ausgezogen, von Hand) eingezeichnet. Den Rechnungen zugrundeliegende Einzelheiten werden auf Seite -70- noch ausführlich behandelt.

Zur Diskussion über die Brauchbarkeit der Ansätze für die Konzentrationen der Glaskomponenten sind die allgemeinen Änderungen des Brechungsindex zu höheren oder tieferen Werten zu betrachten. Dabei darf der Verlauf der Brechungsindexkurve in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x nicht mit in Betracht gezogen werden, da in die Ortsabhängigkeit neben dem Ansatz für die Konzentrationen auch noch die Diffusionsdaten eingehen.

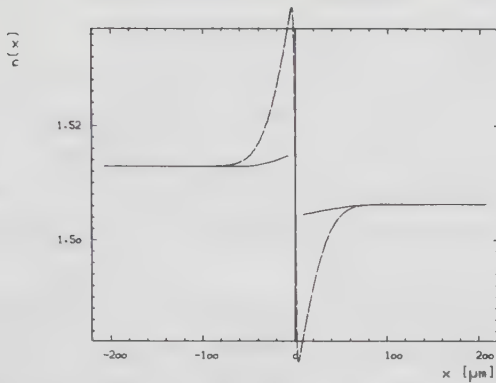


Abb. 5.1. Vergleich zwischen gemessenem Brechungsindexverlauf (ausgezogene Linie) und dem aus den Diffusionsdaten errechneten Verlauf (gestrichelt), unter Annahme von Konzentrationsverläufen nach (5. III.) am Beispiel der Probe (1), 580°C, 70. 55d.

Die große Diskrepanz zwischen der experimentell ermittelten allgemeinen Änderung des Brechungsindex in der Diffusionszone und der nach den Gleichungen (5. III.) aus den Diffusionsdaten errechneten Brechungsindexänderung zeigt, daß die diffundierenden Atome selbst bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur weder in wesentlichem Maß neue Netzwerkücken zurücklassen, noch in wesentlichem Maß in solchen untergebracht werden. Das Gleiche gilt, wie die entsprechenden Vergleiche zeigten, auch für die Proben (2) bis (10), bei denen die Diffusion sogar oberhalb des dilatometrischen Erweichungspunktes der Gläser stattfand.

Der zweite Ansatz für die Konzentrationen der Glaskomponenten geht auch davon aus, daß der K_2O - und CaO -Gehalt durch die Sondenmessungen hinreichend genau bestimmt ist. Für den SiO_2 -Gehalt wird nunmehr angenommen, daß er sich mit dem K_2O -Gehalt, dem des CaO und dem als konstant angesehenen Gehalt an Verunreinigungen zu 100,00% ergänzt:

$$\begin{aligned}
 c_{K_2O}(x) &= c_{K_2O}^0 + 0.5 c_{K_2O}^1 \Phi((x-x_0)/(2\sqrt{D_K t})) \\
 c_{CaO}(x) &= c_{CaO}^0 - 0.5 c_{CaO}^1 \Phi((x-x_0)/(2\sqrt{D_{Ca} t})) \\
 c_{SiO_2}(x) &= c_{SiO_2}^0 - 0.5 c_{K_2O}^1 \Phi((x-x_0)/(2\sqrt{D_K t})) \\
 &\quad + 0.5 c_{CaO}^1 \Phi((x-x_0)/(2\sqrt{D_{Ca} t}))
 \end{aligned}
 \tag{5. IV.}$$

Dabei gibt es für den Mechanismus der Variation des SiO_2 -Gehaltes zwei einfache Möglichkeiten:

Entweder sind K^+ und Ca^{++} diffundiert und das Si^{4+} hat, soweit erforderlich, den Ladungsausgleich bewirkt und/oder es ist mit dem K^+ bzw. Ca^{++} zum Ladungsausgleich O^{--} mitdiffundiert. Die diffundierenden Ionen, vor allem das Sauerstoffion mit seinem großen Raumbedarf, lassen je nach Weg- oder Hinzudiffundieren das Netzwerk sich zusammenziehen oder sie weiten es auf. Ein auf dieser Annahme (5. IV.) nach der Gleichung errechneter Brechungsindexübergang ist in Abb. 5.2. wiedergegeben zusammen mit dem gemessenen Brechungsindexverlauf.

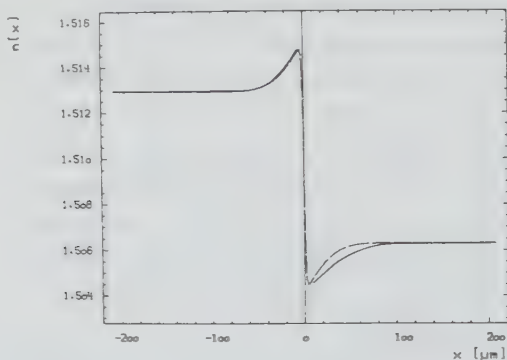


Abb. 5.2. Vergleich zwischen gemessenem Brechungsindexübergang (ausgezogene Kurve) und dem aus den Diffusionsdaten unter Annahme von Konzentrationsverläufen nach (5. IV.) errechneten Übergängen (gestrichelt) am Beispiel der Probe (1).

Die Übereinstimmung der Brechungsindexvariation ist so gut, daß auf weitere Verfeinerungen verzichtet werden konnte, deren Gültigkeit von weiteren Voraussetzungen und Annahmen abhängig gewesen wäre.

Bevor nun die gemessenen und aus den Diffusionsdaten errechneten Brechungsindexübergänge auch bezüglich ihrer Änderung mit der Ortskoordinate x verglichen werden, sollen die in den Ansatz (5. IV.) für die Konzentrationsverläufe hineingesteckten Annahmen nochmals kurz diskutiert sowie sich aus ihnen ergebende Folgerungen aufgezeigt werden.

Die erste Annahme war die, daß sich die Gehalte der Glaskomponenten an jeder Stelle zu 100.00% ursprünglicher Raumerfüllung ergänzen. Das heißt, daß die diffundierenden Atome weder zusätzliche Netzwerklücken auf der einen Seite zurückgelassen haben, noch daß sie auf der anderen Seite bestehende Netzlücken ausfüllten. Vielmehr hat jedes diffundierende Atom an der Stelle, an die es gelangte, seinen üblichen Raumbedarf erzwungen. So konnte kein Unterschied festgestellt werden zwischen durch Diffusion entstandenen Gläsern und solchen, die auf üblichem Wege durch Schmelzen und Tempern gewonnen wurden. Die Gültigkeit der Annahme wurde aus den maximal vorkommenden Brechungsindexänderungen geschlossen. Diese müßten, wie Abb. 5. 1. zeigt, im Gegensatz zu den gemessenen Änderungen, zu wesentlich höheren und tieferen Werten reichen, wenn gegenüber normal hergestellten Gläsern wesentlich dichtere oder aufgelockererte Gläser entstanden sein sollten. Es zeigte sich, daß obige Annahme normal dichter Gläser selbst bei Diffusionsproben galt, in denen der Diffusionsprozeß unterhalb der Transformationstemperatur stattgefunden hatte.

Als Folgerung der Annahme ergibt sich die Möglichkeit, die in den Diffusionsproben vorkommenden Zusammensetzungen in einem Dreistoffsystem einzuzuzeichnen. Diese zur Diskussion verwendeten sogenannten Diffusionswege sind in Abb. 5. 3. für einige der untersuchten Proben eingetragen. Die Zusammensetzungen der Ausgangsgläser sind durch Punkte markiert. Die Abweichungen der tatsächlich auftretenden Glaszusammensetzung von einer geradlinigen Verbindung der Ausgangspunkte im Dreistoffsystem steigt im untersuchten Temperaturintervall

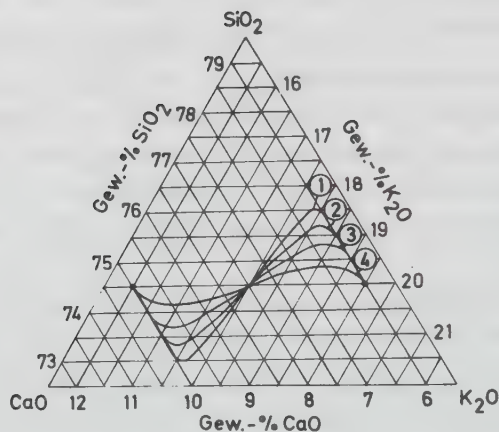


Abb. 5. 3. Diffusionswege im Dreistoffsystem für die Temperaturen: (1) 652°C, (2) 750°C, (3) 800°C und (4) 920°C.

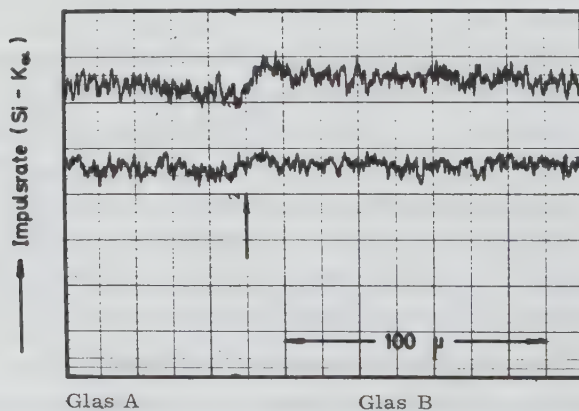


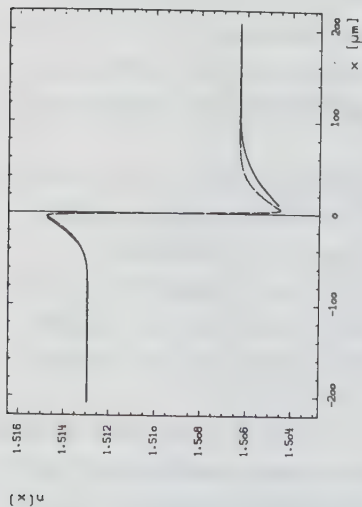
Abb. 5. 4. Mit der Mikrosonde gemessene Änderung des Siliciumkonzentrationsverlaufs über die Diffusionsprobe (1), (580°C, 70. 55d).

mit sinkender Diffusionstemperatur, entsprechend dem mit sinkender Temperatur wachsenden Verhältnis zwischen den Diffusionskoeffizienten für die Kalium- und Calciumdiffusion. In Abb. 5. 3. ist als Kurve mit niedrigster Temperatur die Kurve für 652°C Diffusionstemperatur wiedergegeben, weil für die Probe mit 580°C Diffusionstemperatur der Verlauf der Calciumkonzentration nicht bestimmt werden konnte; für 580°C ist eine noch höhere Abweichung von der geraden Verbindungslinie der Ausgangszusammensetzungen zu erwarten.

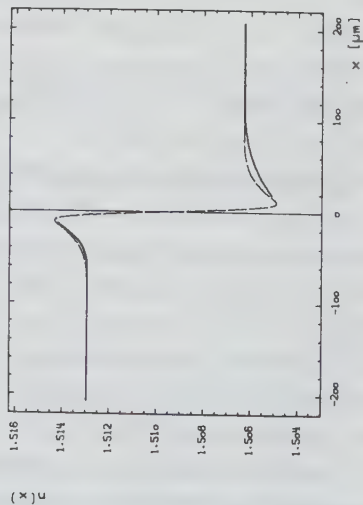
Die zweite Annahme, die Variation des SiO_2 -Gehaltes ergibt sich aus der ersten Annahme. Wie der Abb. 5. 3. zu entnehmen ist, sind für diejenigen Proben die größten Abweichungen im Siliciumgehalt zu erwarten, die den niedrigsten Diffusionstemperaturen ausgesetzt wurden. Es wurde nun versucht, die Variation im Si-Gehalt auch mit der Mikrosonde nachzuweisen, obwohl die Abweichungen maximal nur ca. 0,7% im Si-Gehalt von ca. 34,8 Gew.-% der Gläser sind und sich wegen der zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen während der Mikrosondenmessungen erforderlichen dicken Al-Aufdampfschichten nur geringe Zählraten ergeben. Für die niedrigsten Temperaturen ($580, 652, 690^{\circ}\text{C}$) konnte die Variation im Si-Gehalt qualitativ nachgewiesen werden, in Abb. 5. 4. ist der Si-Gehalt über die Probe wiedergegeben, die einer Diffusionstemperatur von 580°C ausgesetzt wurde.

Die Messung wurde mit senkrecht zur Diffusionsrichtung rasterndem Strahl ($1\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$) durchgeführt, die Probe wurde mit $7.07\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ in Diffusionsrichtung bewegt, beide Spektrometer registrierten die Si-K_{α} -Strahlung. Qualitativ entspricht der Kurvenverlauf der erwarteten SiO_2 -Variation, zu quantitativen Aussagen müßte die Kurve bezüglich der Breite der analysierten Zone entfaltet werden, für zuverlässige Ergebnisse ist sie aber zu ungenau.

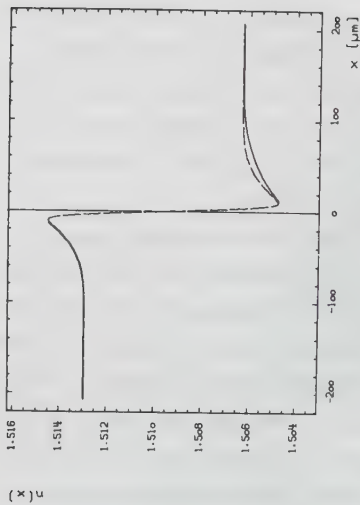
Die mit dem Ansatz (5. IV.) nach der Formel (5. II.) von einem Elektronenrechner errechneten und gezeichneten Brechungsindexübergänge (gestrichelt) sind für die mit der optischen Methode gemessenen Proben zusammen mit den experimentell gemessenen Übergängen (ausgezogene Kurven) in Abb. 5. 5. wiedergegeben.



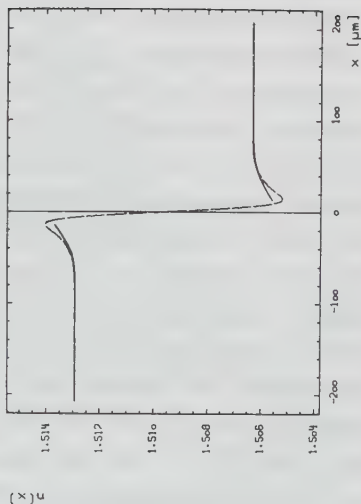
Probe(1) 58°C, 70.55 d



Probe(3) 69°C, 6.69 d

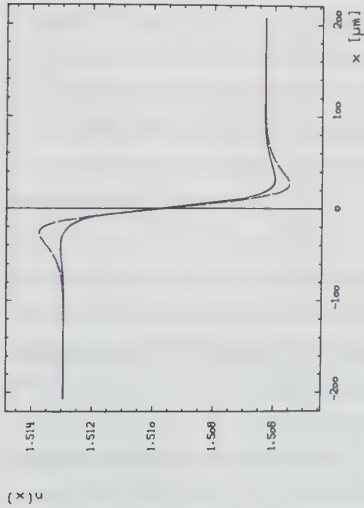


Probe(2) 652°C, 31.61 d

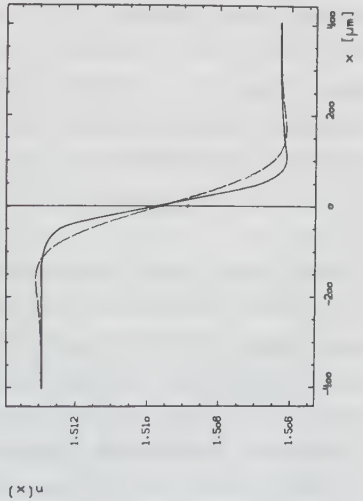


Probe(5) 750°C, 24.75 h

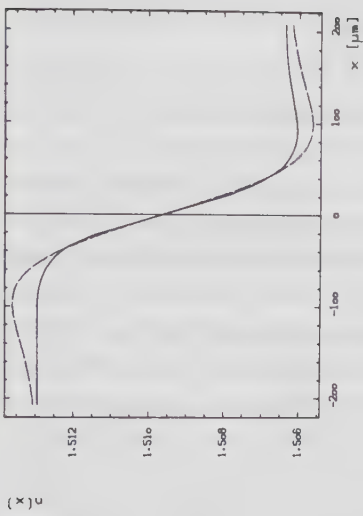
Abb. 5.5. Gemessene Brechungsindexübergänge (ausgezogen) und aus den Diffusionsdaten errechnete (gestrichelt).
(wird fortgesetzt)



Probe(7) 800°C, 13.33 h



Probe(10) 920°C, 14.5 h



Probe(8) 855°C, 42.5 h

Abb. 5.5. (Fortsetzung.)

Vergleich zwischen gemessenen Brechungsindexübergängen (ausgezogene Linien) mit den aus den Diffusionsdaten errechneten Übergängen (gestrichelt).

Neben der Probennummer sind jeweils Diffusionstemperatur und -zeit angegeben.

Bei der Errechnung der gestrichelten Kurven der Abb. 5. 5. und beim Vergleich mit den experimentell ermittelten Kurven wurde im einzelnen wie folgt verfahren:

1. Zur Berechnung der Brechungsindexverläufe wurden die Diffusionsdaten den durch die einzelnen Meßpunkte gelegten Geraden der Abb. 3. 10. entnommen, mit Ausnahme der Daten für die Probe (1).

2. Zur Berechnung des Brechungsindexübergangs der Probe (1) mußte für die Kaliumdiffusion der gemessene Einzelwert verwendet werden. In der ARRHENIUS-Darstellung der Diffusionskoeffizienten ergeben sich nämlich bei Gläsern oberhalb und unterhalb des Transformationspunktes zwei Geraden mit verschiedener Steigung; die Gerade unterhalb des Transformationspunktes konnte nicht ermittelt werden, da in diesem Bereich nur ein Meßpunkt, nämlich der der Probe (1) vorhanden ist.

3. Für den Diffusionskoeffizienten des Calcium bei der Probe (1) wurde dessen obere Grenze von $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ eingesetzt. Trotz einer Diffusionszeit von über 70 Tagen war es nämlich nicht möglich, den Calciumdiffusionskoeffizienten bei 580°C zu bestimmen, da die Diffusionstiefe des Calcium klein gegenüber der Breite der durch die Mikrosonde analysierten Zone war. Ein möglicherweise kleinerer Diffusionskoeffizient für das Calcium hat zur Folge, daß der Brechungsindexabfall in der Mitte steiler wird. Der zum Vergleich mit den experimentellen Messungen interessante Bereich bleibt innerhalb der Strichbreite unberührt.

4. Beim Eintragen der gemessenen und berechneten Brechungsindexübergänge in die Abb. 5. 5. bestand eine gewisse Freiheit, die Kurven gegeneinander in X-Richtung zu verschieben. Es wurde so vorgegangen, daß bei den Proben, bei denen die experimentelle Kurve durchgehend bestimmt werden konnte, diese und die errechnete Kurve bei $x = x_0 = 0$ aufeinandergelegt wurden. Bei Proben, bei denen die experimentelle Kurve nicht durchgehend gemessen werden konnte, wurden die Kurven so aufeinandergelegt, wie es für einen Vergleich optimal erschien.

Zum Vergleich zwischen direkt gemessenen und indirekt aus den Ergebnissen der Sondenmessungen errechneten Brechungsindexübergängen sind folgende Anmerkungen zu machen:

1) Die Übereinstimmung des Brechungsindizes in den durch Diffusion ungestörten Gläsern weit ab von der Diffusionszone ist trivial. Sie folgt unmittelbar aus der Berechnung der Faktoren $f_{535 \text{ nm}, i}$ (siehe Kap. 5.1.1.), hierzu wurden nämlich u. a. diese Gläser herangezogen.

2) Die Abweichungen zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Brechungsindexkurven ergeben sich im wesentlichen durch die Eigenschaften der Meßmethoden:

Die direkte Methode unter Verwendung des Interferenzmikroskopes hat den Vorteil, den Brechungsindexverlauf mit großer Genauigkeit wiederzugeben. So konnte der unsymmetrische Verlauf, der, wie später zu sehen ist, auf einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten des Kalium zurückgeführt werden kann, nur mit der optischen Methode ermittelt werden. Dem steht als wesentlicher Nachteil gegenüber, daß bei dickeren Proben und / oder größeren Brechungsindexgradienten der Brechungsindexverlauf nicht mehr lückenlos verfolgt werden kann.

Die indirekte Methode, den Brechungsindexverlauf über die mit der Mikrosonde ermittelte Verteilung der Glaskomponenten zu errechnen, ist dagegen eine grobe Methode. Über die Ungenauigkeiten der Sonde hinaus gehen in sie Annahmen über die Verteilung der nicht gemessenen bzw. nicht mit genügender Genauigkeit meßbaren Komponenten ein. Der Vorteil der Methode ist, daß sie den Brechungsindexverlauf lückenlos wiedergibt.

Im Rahmen der Ungenauigkeiten der Sondenmessungen und soweit die optischen Kurven bestimmt werden konnten, ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen direkt gemessenen und aus den Sondenmessungen errechneten Brechungsindexübergängen für die Proben (1), (2) und (3). Bei den Proben (5), (7) und (8) zeigen sich über die Unsymmetrie hinaus Abweichungen dergestalt, daß die direkt gemessenen Kurven links von der Mittellinie nicht zu so hohen Werten ansteigen und rechts von der Mittellinie nicht zu so tiefen Werten abfallen, wie es die errechneten Kurven tun. Die durch die Verteilung des K_2O geforderte größere Änderung im Brechungsindex wird offensichtlich durch einen weitreichenden Anteil in der Calciumdiffusion teilweise kompensiert. Um zu testen, ob Anzeichen für Calciumdiffusion nach verschieden weit

reichenden Mechanismen bereits in den Sondenmessungen vorhanden sind, wurde wie folgt verfahren:

Mit dem Programm, mit dem die Auswertung der Mikrosondenmessungen auf dem Elektronenrechner erfolgte, wurde versucht, die gemessenen Punkte nunmehr durch eine Kurve anzunähern, welche die Summenkurve zweier verschiedener Übergänge in Form von Fehlerintegralen ist. Wegen der Ungenauigkeit der Mikrosondenmessungen konvergierten die Rechnungen nur bei den Meßkurven solcher Diffusionsproben, die mittleren Temperaturen des untersuchten Temperaturbereichs ausgesetzt waren, und auch hier nur mit sehr großen Fehlern. Abb. 5.6. zeigt einige Beispiele. Die Tatsache, daß die Auswertung mit zwei Fehlerintegralen nur bei diese Kurven gelang, wurde auf zwei Dinge zurückgeführt:

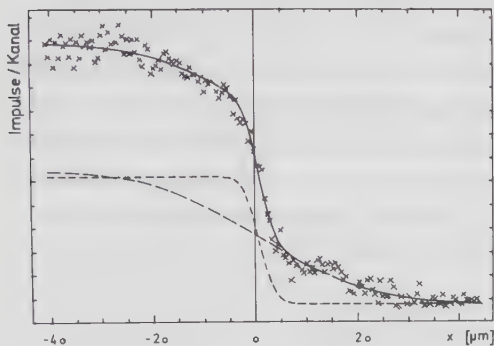
Bei Diffusionsproben, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden, sind kleine Beiträge, wie sie zur Auswertung der Meßpunkte mit der Summenkurve zweier Fehlerintegrale gemessen sein müssen, durch die Breite der analysierten Zone überdeckt worden. Bei höheren Temperaturen nähern sich dagegen die Diffusionskoeffizienten für Kalium und Calciumeinander so, daß hier eine Trennung der verschiedenen Effekte für die Calciumdiffusion nicht mehr möglich ist.

Während die große Variation im Calciumgehalt an der Phasengrenze der Diffusion des Calcium im Potential des eigenen Konzentrationsgradienten zugeordnet werden konnte, bieten sich für den weitreichenden Anteil mit einer Eindringtiefe vergleichbar mit der des Kalium drei Erklärungsmöglichkeiten an:

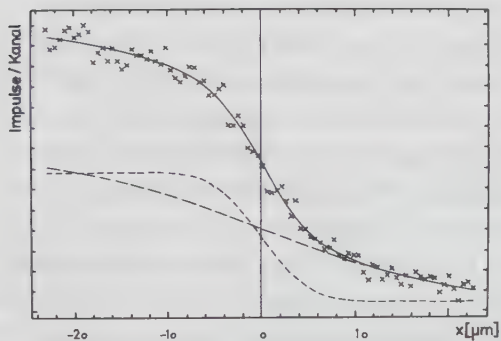
Einmal ist es möglich, daß das schneller diffundierende Kaliumkation Sauerstoffanionen zum Ladungsausgleich mitnimmt. Diese erzwingen an der Stelle, an die sie gelangt sind, ihren üblichen Raumbedarf und variieren auf diese Weise neben dem SiO_2 -Gehalt auch den CaO -Gehalt.

Zweitens kann das Calcium wenigstens teilweise am Ladungsausgleich für die diffundierenden Kaliumkationen beteiligt sein.

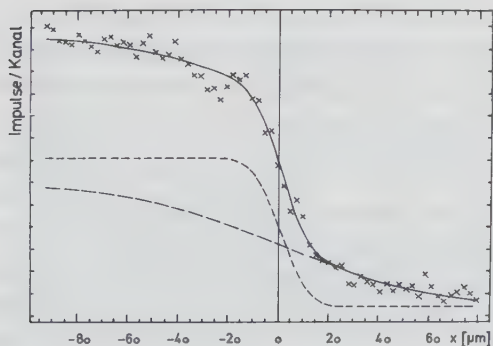
Außerdem ist eine Diffusion des Calcium in einem weitreichenden elektrochemischen Potential möglich, das durch den Kaliumkonzentrationsgradienten möglicherweise erzeugt wird.



Probe (4),
740°C, 5.72 d.



Probe (5),
750°C, 27.75 h.



Probe (7),
800°C, 17.33 h.

Abb. 5. 6. Mit der Mikrosonde gemessene Calciumprofile (Kreuzchen), angenähert durch die Summenkurve (ausgezogene Linie) zweier verschiedener Übergänge nach Fehlerintegralen (gestrichelt).

Die Effekte können einzeln oder zusammen auftreten; es ist jedoch anzumerken, daß eine Variation des CaO-Gehaltes durch den Platzbedarf von mit den Kaliumkationen mitdiffundierenden Sauerstoffanionen allein nicht ausreicht, um den großen Mengenanteil des mit größerer Reichweite diffundierten Calcium zu erklären, falls die in Abb. 5. 6. wiedergegebenen, mit großen Fehlern behafteten Ergebnisse der Auswertung der Calciumprofile mit zwei Diffusionsmechanismen verschiedener Eindringtiefen sich als zuverlässig erweisen sollten.

Die bei Probe (10) auftretende zusätzliche Diskrepanz, die sich in verschiedenen Steigungen in der Mitte äußert, konnte nur unter ungünstigsten Verhältnissen auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden. Es wurde eine Kontrollmessung durchgeführt, die die vorhergehenden Messungen bestätigte. Leider mußten aber die Kontrollmessungen an denselben Probenstücken durchgeführt werden, wie die ersten Messungen, nachdem diese Stücke die letzten der Probe (10) waren. Neben der Erklärung der Diskrepanz durch einen weiteren, nicht ermittelten Effekt, ist es speziell bei dieser Probe auch möglich, daß eine Inhomogenität in der Probe zu verschiedenen Verhältnissen bei den für Sonde und optische Methode verwandten Stücken geführt hat. Wegen der speziellen Herstellungsweise dieser Probe für die hohe Temperatur (s. S. - 8 -), war es ja nicht möglich, das Glasstück in dem Platinschälchen auf Schlieren zu untersuchen, die gerade in diesem ehemaligen Bodenstück des Schmelztiegels am ehesten möglich sind.

Bevor über den behandelten speziellen Fall hinaus die Vor- und Nachteile der direkten optischen Methode zur Bestimmung des Brechungsindexverlaufs und der indirekten Methode über die Glaszusammensetzungen mit Hilfe der Mikrosonde angegeben werden, sollen abschließend zu den Brechungsindexübergängen zwei Anmerkungen gemacht werden, Veränderungsmöglichkeiten der Brechungsindexübergänge betreffend:

Die Funktion des Übergangs ist, wenn man von einer Änderung des x-Maßstabes absieht, allein eine Funktion der Diffusionstemperatur, entsprechend den sich mit der Temperatur ändernden Verhältnissen der Diffusionskoeffizienten.

Dagegen ist die Diffusionstiefe und entsprechend der x-Maßstab bei festgehaltener Temperatur eine Funktion der Zeit, es gilt: $x \sim \sqrt{t}$.

Damit ist u. a. die Möglichkeit gegeben, zu steile Übergänge flacher und meßbar zu machen, falls man die erforderlichen längeren Diffusionszeiten in Kauf nehmen kann, und auf den interessierenden Fall zurückzurechnen. Ebenso interessant scheinen für die Anwendung die durch Variation der Temperatur erreichbaren verschiedenen Übergangskurvenarten zu sein.

Für die Methode, den Brechungsindexverlauf mit dem Interferenzmikroskop zu ermitteln, sprechen neben der bereits erwähnten Genauigkeit auch die Tatsache, daß man keine weiteren Materialkonstanten in Form der Faktoren $f_{\lambda,i}$ für die Beiträge der verschiedenen Komponenten i zum Brechungsindex n_{λ} auskommt und keine Annahmen über die Struktur der entstandenen Gläser oder Annahmen über die Verteilung nicht genügend genau bestimmbarer Glaskomponenten auskommt. Außerdem sind mit dem Interferenzmikroskop auch komplizierte Vielkomponentengläser ebenso einfach zu messen, wie die verwendeten Dreikomponentengläser. Dem steht als Nachteil gegenüber, daß bei Proben mit Brechungsindexgradienten von über ca. $0,0001/\mu\text{m}$ die Brechungsindexverläufe nicht mehr im Bereich der großen Brechungsindexgradienten verfolgt werden können, ohne größeren Aufwand beim Präparieren dünnster Proben zu betreiben. Außerdem sind Rechnungen zur Kontrolle bzw. zur Korrektur von Strahlablenkungen im Brechungsindexgradienten erforderlich.

Die indirekte Methode zur Bestimmung der Brechungsindexübergänge gibt den Verlauf des Übergangs geschlossen wieder, so lange die Eindringtiefen der interessierenden Komponenten über etwa $5 \mu\text{m}$ liegen. Hierzu ist es bedeutungslos, ein wie großer Brechungsindexgradient durch die Konzentrationsänderung der Komponente ist; im vorliegenden Fall konnten Brechungsindexgradienten bis $0,001/\mu\text{m}$ bestimmt werden. Dabei mußte aber die Ungenauigkeit der Meßmethode ebenso in Kauf genommen werden, wie die Notwendigkeit, die Materialkonstanten $f_{\lambda,i}$

(s.o.) zu kennen, wie auch einige Annahmen über den Konzentrationsverlauf der Komponenten zu machen, deren Verteilung nicht mit genügender Exaktheit bestimmt werden konnte. Als wichtige Einschränkung ergibt sich außerdem, daß dieses indirekte Verfahren praktisch auf Gläser mit wenigen Komponenten beschränkt ist, und so die gängigen optischen Vielkomponentengläser schlecht gemessen werden können.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden:

Zur Ermittlung von Brechungsindexübergängen in Diffusionsproben hat die indirekte Methode unter Verwendung der Mikrosonde dann ihre Berechtigung, wenn in einfachen Gläsern aufgrund von größeren Brechungsindexgradienten direkte Messungen mit dem Interferenzmikroskop nicht möglich oder zu kompliziert sind. Ansonsten ist die direkte Messung allein schon wegen ihrer größeren Genauigkeit vorzuziehen. Für die Bestimmung von Brechungsindexübergängen als solchen erscheint es lohnenswert, Methoden zu entwickeln, die es ermöglichen, noch dünnere Glasproben für Messungen unter dem Interferenzmikroskop zu präparieren. Für den Fall größerer Strahlablenkungen im Brechungsindexgradienten, sollte ein Rechenprogramm erstellt werden, das es gestattet, aus der gemessenen Interferenzkurve iterativ den wahren Brechungsindexverlauf zu berechnen. Wie im folgenden Kapitel zu sehen ist, wäre damit auch für Diffusionsmessungen an einfachen Gläsern eine wertvolle Hilfe gegeben.

5.1.3. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus Brechungsindexübergängen

Der Brechungsindexverlauf der Kurven (1) bis (4) der Abb. 4.9. zeigt, daß hier die Einflüsse zweier verschieden schnell diffundierender Komponenten eingehen. Die schneller diffundierende Komponente ist für den weitreichenden Anstieg der Brechungsindexkurve von links bis zur Mitte verantwortlich und für den ebenfalls weitreichenden Anstieg von der Mitte nach rechts hin, während die langsamer diffundierende Komponente den steilen, nicht auflösbaren Abfall des Brechungsindex

in der Mitte bewirkt. Wie in Kap. 5.1.1. errechnet wurde, wirken sowohl steigender K_2O - als auch steigender CaO -Gehalt in den verwendeten Gläsern brechungsindexerhöhend. Deswegen muß der weitreichende Brechungsindexanstieg von links nach rechts der Diffusion des Kalium zugeschrieben werden, dessen Konzentration sich ja von links nach rechts erhöht. Der Brechungsindexabfall in der Mitte hängt mit dem Calciumkonzentrationsverlauf zusammen, die Calciumkonzentration fällt von links nach rechts ab, die Diffusion des Calcium ist offensichtlich bei Temperaturen zwischen 580 und $750^{\circ}C$ wesentlich langsamer als die des Kalium.

Wenn nun die Brechungsindexänderung im auflösbaren Teil der Kurven (1) bis (4) der Abb. 4.9. nur auf die Kaliumdiffusion zurückzuführen ist, muß man die Kurvenstücke so aneinanderfügen können, daß sich die ergänzte Kurve in Kaliumgehalte umeichen läßt. Als Indiz dafür, daß zumindest im ausgemessenen Kurvenbereich nur die Kaliumdiffusion für die Brechungsindexänderung verantwortlich ist, kann die Tatsache dienen, daß in allen Fällen die lediglich auf die Kaliumdiffusion zurückzuführende Brechungsindexänderung gleich sein muß, da die Variation im K_2O -Gehalt in allen Proben gleich ist. Die zusammengefügt und in Kaliumgehalt umgezeichneten Kurven aus den Brechungsindexübergängen (1) bis (3) der Abb. 4.9. sind in Abb. 5.7. wiedergegeben, die Forderung nach gleicher Brechungsindexänderung durch den vorgegebenen festen Kaliumunterschied in den Ausgangsgläsern ist in allen drei Kurven gegeben.

Dagegen war ein Zusammenstückeln mit gleicher Brechungsindexänderung für die Ausgangsgläser für die Kurve (4) nicht mehr möglich, was darauf schließen läßt, daß beim Zustandekommen dieser Kurve auch die Änderung des Calciumgehaltes mitwirkt.

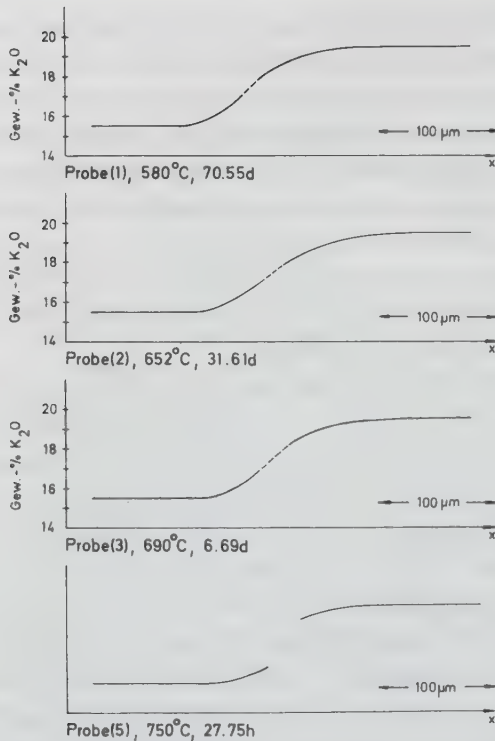


Abb. 5. 7. Aus Brechungsindexübergängen ermittelte Kaliumprofile für die Proben (1) bis (3). Für die Probe (4) war es nicht mehr möglich, die Teilstücke zwanglos aneinanderzufügen. (Näheres im Text).

Nachdem für das Zustandekommen der Kaliumkonzentrationsverteilung bei den Kurven (1) bis (3) der Abb. 5. 7. allein die Kaliumdiffusion verantwortlich ist, haben wir es hier mit einem binären Diffusionssystem zu tun:

Diffusion von K_2O gegen das "Restglas" oder über die Forderung nach Elektroneutralität gekoppelte Diffusion von Kaliumkationen und Ladungsausgleich durch mitdiffundierende Sauerstoffanionen bzw. durch entgegendiffundierende Calcium-und/oder Siliciumkationen in einem "Restglas". Die Kurvenform weicht von der eines Fehlerintegrals

schließen läßt. Das Vorhandensein eines binären Systems erlaubt die Verwendung einer Formel von C. WAGNER (19). Bei konstantem Molvolumen lautet die Formel zur Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(\bar{c})$ bei der Konzentration $\bar{c}$:

$$D(\bar{c}) = \frac{1}{2t(dY/dx)|_{x=x(\bar{c})}} \left((1-\bar{Y}) \int_{-\infty}^{x(\bar{c})} Y(x) dx + \bar{Y} \int_{x(\bar{c})}^{+\infty} (1-Y(x)) dx \right)$$

$$Y(x) = \frac{N(x)-N^-}{N^+-N^-}, \text{ bzw. } \bar{Y} = \frac{N(x)-N^-}{N^+-N^-} \Big|_{x=x(\bar{c})}$$

N^+ , N^- = anfängliche Anteile der diffundierenden Komponente in den beiden Halbräumen,

t = Diffusionszeit und

x = Ortsvariable.

Die aus den Kurven (1) bis (3) der Abb. 5. 7. so ermittelten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5. 8. für die jeweiligen Temperaturen und K_2O -Konzentrationen wiedergegeben.

Bei $580^\circ C$ weist die Kurve beim Auftrag von Diffusionskoeffizient gegen die K_2O -Konzentration bei 17,5 Gew.-% K_2O einen deutlichen Knick auf, der wesentlich schwächer an der gleichen Stelle auch bei der Kurve für $652^\circ C$ auftritt⁺⁾, beim Auftrag für $690^\circ C$ nicht mehr nachzuweisen ist. Ursache für diese Erscheinung ist die Tatsache, daß in der einen Ausgangsglassorte, in der der K_2O -Gehalt von 15,42 bis ca. 17,5 Gew.-% variiert, ein Calciumgehalt von 9,94 Gew.-% vorhanden waren, während in der anderen Ausgangsglassorte, in der der K_2O -Gehalt von ca. 17,5 bis 19,49 Gew.-% variiert, ein CaO -Gehalt von 5,92 Gew.-% vorhanden war; der SiO_2 -Gehalt war auf besser als 0,1% in beiden Ausgangsgläsern gleich. Das Entstehen der Knicke könnte durch Angabe der CaO -Konzentrationen beschrieben werden; aufschlußreicher ist aber die Beschreibung durch die ver-

⁺⁾

Durch die Meßpunkte kann auch eine Gerade gelegt werden, wenn man eine nur wenig größere mittlere Schwankung zuläßt.

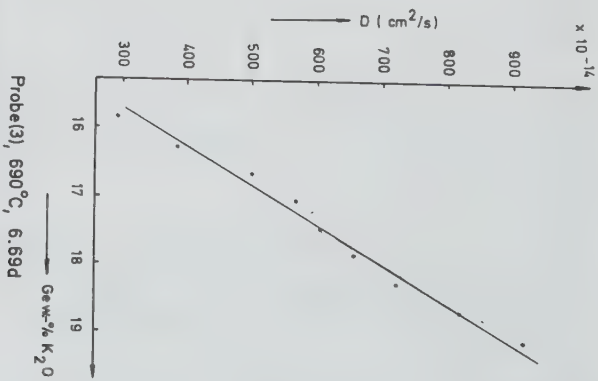
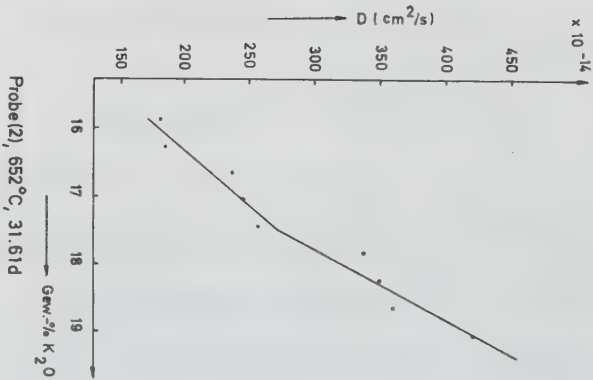
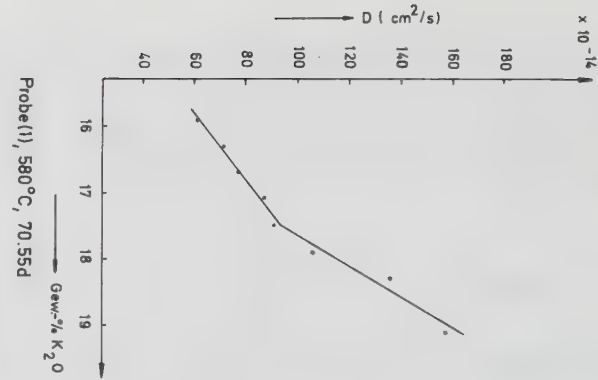


Abb. 5. 8. Diffusionskoeffizienten für Kalium in Abhängigkeit vom K₂O-Gehalt, ermittelt aus Brechungsindexübergängen.

schiedene Lage der Transformationspunkte in den Ausgangsgläsern, die durch den verschiedenen CaO- und K_2O -Gehalt bewirkt wird:

Bei $580^{\circ}C$ Diffusionstemperatur befindet sich das CaO-reichere Glas (entsprechend K_2O -Gehalten von $\leq 17,5$ Gew.-%) weit unterhalb seiner Transformationstemperatur von $639^{\circ}C$, während das CaO-ärmere Glas sich fast an seinem Transformationspunkt, $582^{\circ}C$, befindet.

Die Diffusionstemperatur von $652^{\circ}C$ liegt über beiden Transformationspunkten, für das CaO-reichere Glas jedoch nur $13^{\circ}C$ darüber, im Gegensatz zu $70^{\circ}C$ für das CaO-ärmere Glas.

Bei $690^{\circ}C$ liegt schließlich die Diffusionstemperatur für beide Glasarten weit genug oberhalb der Transformationspunkte, daß kein Einfluß der unterschiedlichen Differenz zwischen Transformations- und Diffusionstemperatur mehr ersichtlich ist.

Bei dem Versuch, die Brechungsindexkurve der Probe (5) bezüglich der Kaliumdiffusion auszuwerten, konnte man sehen, daß sowohl Kalium- als auch Calciumdiffusion auf den Kurvenverlauf Einfluß genommen hatten. Da der Brechungsindexverlauf nicht durchgehend gemessen werden konnte, war eine Trennung der Beiträge von Kalium- und Calciumdiffusion nicht möglich.

Bei den Brechungsindexkurven (7), (8) und (10) ist der Kurvenverlauf durchgehend meßbar. Bei diesen Proben können aber der auf Kalium- und Calciumdiffusion zurückzuführende Anteil nicht mehr getrennt werden, da mit fortschreitender Annäherung der Diffusionskoeffizienten aneinander mit steigender Temperatur eine immer stärkere Verflechtung der Anteile an der Brechungsindexkurve eintritt. So kann man entweder aus der Steigung der Brechungsindexkurve in der Mitte nur relativ ungenaue Aussagen über die Calciumdiffusion machen oder man muß die nach einer anderen Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten für das Kalium mit berücksichtigen.

Für ungenauere Aussagen über die Calciumdiffusion ohne Verwendung anderer Diffusionsdaten geht man davon aus, daß der Brechungsindex-

gradient in der Mitte im wesentlichen von der Calciumdiffusion abhängt. Das liegt einerseits daran, daß bei Änderung des CaO-Gehaltes eine etwa dreimal so große Brechungsindexänderung hervorgerufen wird, als das bei einer gleichgroßen Änderung des K₂O-Gehaltes der Fall ist. Zum anderen ändert sich die K₂O-Konzentration in der Mitte weniger als die CaO-Konzentration.

Für die Rechnungen geht man in beiden Fällen aus von der Gleichung (5. II.), in die Konzentrationsverläufe nach Gleichung (5. IV.) eingesetzt sind. Differentiation dieser Gleichung ergibt für die Steigung an der Stelle $x = x_0$:

$$\frac{dn}{dx} \Big|_{x=x_0} = f_{K_2O} \cdot 0.5 \cdot c_{K_2O} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{2}{2\sqrt{D_K t}} - f_{CaO} \cdot 0.5 \cdot c_{CaO} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{2}{2\sqrt{D_{Ca} t}} + f_{SiO_2} \cdot (-0.5 \cdot c_{K_2O} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{2}{2\sqrt{D_K t}} + 0.5 \cdot c_{CaO} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{2}{2\sqrt{D_{Ca} t}})$$

In Zahlen ergibt das:

$$\frac{dn}{dx} \Big|_{x=x_0} = \frac{0.002131}{\sqrt{\pi D_K t}} - \frac{0.005448}{\sqrt{\pi D_{Ca} t}}$$

Im Fall unbekannter D_K wird das erste Glied der rechten Seite bei der Ermittlung von D_{Ca} vernachlässigt oder D_K abgeschätzt. Falls D_K bekannt ist, kann die Auswertung exakt erfolgen. Mit den in Tab. 5.3. zuerst angegebenen Daten ergeben sich die folgenden Werte für die Calciumdiffusionskoeffizienten:

Probe	$\frac{dn}{dx} \Big _{x=x_0} [cm^{-1}]$	t [sec]	$D_K [cm^2/sec]$	$D_{Ca}^{\approx} [cm^2/sec]$	$D_{Ca} [cm^2/sec]$
(7)	2.7	61800	$1.09 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	$3.1 \cdot 10^{-11}$
(8)	0.85	153000	$3.56 \cdot 10^{-10}$	$8.6 \cdot 10^{-11}$	$13.1 \cdot 10^{-11}$
(10)	0.73	52000	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$3.4 \cdot 10^{-10}$	$5.4 \cdot 10^{-10}$

$D_{Ca}^{\approx}$ ist dabei der Wert ohne Berücksichtigung der Kaliumdiffusion,

D_{Ca} ist der Wert unter Berücksichtigung der Kaliumdiffusion.

Tab. 5.3. Daten zur Errechnung von Calciumdiffusionskoeffizienten aus Brechungsindexübergängen und Ergebnisse.

Die Methode, die schwieriger mit der Mikrosonde zu ermittelnden Diffusionskoeffizienten von Kalium zur Berechnung der mit Sondenmessungen leichter erhältlichen Calciumdiffusionskoeffizienten heranzuziehen, wurde lediglich zur Beurteilung angewandt, wie weit die nach dem einfachen Ansatz gewonnenen Daten von den nach der exakteren Methode gewonnenen abweichen. Allgemein ergibt sich aber so eine Methode, Aussagen über die Diffusion schlecht oder praktisch gar nicht mit der Sonde meßbarer Glaskomponenten wie z. B. Na_2O , B_2O_3 oder Li_2O zu erhalten.

Zum Vergleich der Anwendbarkeit der Mikrosonde und des Interferenzmikroskopes für die Auswertung an Diffusionsglasproben ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

Die Mikrosonde ist in den meisten Fällen verwendbar, sie ist an keine Annahme über die Diffusionsvorgänge gebunden und kommt ohne die Kenntnis des Einflusses der einzelnen Komponenten zum Brechungsindex aus. Für Mikrosondenmessungen ist es von geringer Bedeutung, wie viele Komponenten diffundiert sind. Abgesehen von Spezialfällen, (z. B. Änderung der Probenzusammensetzung in der Sonde, Messung leichter Elemente) ist der Präparations- und Meßaufwand gering. Im vorliegenden Fall von Änderungen der Probenzusammensetzung in der Sonde kann die Meßgenauigkeit noch verbessert werden. Die indirekte Methode unter Verwendung des Interferenzmikroskopes liefert sehr exakte Diffusionsdaten, wenn die Brechungsindexänderungen auf die Diffusion nur einer Glaskomponente zurückzuführen sind. Abgesehen davon, daß die indirekte Methode nur bei Gläsern mit wenigen Komponenten angewendet werden kann und auch dann nur in Spezialfällen, sind Annahmen und Materialkonstanten erforderlich, sowie Glas in optischer Qualität für die Diffusionsprobe, während im Normalfall für Messungen mit der Mikrosonde übliches homogenes Glas ausreichend ist.

Insgesamt ergeben sich damit für die Messung der Diffusion und der Brechungsindexübergänge eine starke Verflechtung der Vor- und Nachteile beider Methoden. Neben der interessierenden Größe haben u. a. Einfluß auf die günstigere Methode: Zusammensetzung der Gläser,

Diffusionsdaten, erforderliche Genauigkeit oder Forderung nach einer lückenlosen Ermittlung der interessierenden Größe.

Nur beide Methoden zusammen ergeben bei den vorliegenden Proben Aufschluß über den gesamten Brechungsindexverlauf. Nur zusammen ergeben sie sowohl die Diffusionsdaten für Kalium und Calcium als auch die Aussage über die Konzentrationsabhängigkeit der Kaliumdiffusion im benutzten Temperaturbereich: quantitative Aussagen bei niedrigeren Temperaturen und qualitative Aussagen für höhere Temperaturen. Nur unter Verwendung beider Methoden konnten die für die Diskussion des Diffusionsvorganges wichtigen Aussagen gewonnen werden, daß bei der Kaliumdiffusion auch unterhalb der Transformationstemperaturen der beteiligten Gläser nicht in wesentlichem Maß auf der einen Seite zusätzliche Netzwerklücken geschaffen und auf der anderen Seite ausgefüllt werden. So konnte die Aussage getroffen werden, daß sich die durch Diffusion entstandenen Gläser in ihrer Struktur nicht wesentlich von konventionell hergestellten Gläsern unterscheiden. Neben der sicheren Aussage, daß eine Variation im Siliciumgehalt stattgefunden hat, gibt es durch Vergleich der Meßergebnisse beider Methoden deutliche Anzeichen dafür, daß sich das Calcium bei mittleren Temperaturen nach mindestens zwei Mechanismen mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegt, will man nicht eine obskure Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit großen Werten bei den Zusammensetzungen der Ausgangsgläser und wesentlich kleineren Werten bei dazwischenliegenden Zusammensetzungen annehmen.

Zusammenfassend sind in Abb. 5.9. die aus den Messungen von Brechungsindexübergängen ermittelten Diffusionskoeffizienten zusammengestellt und dann in Abb. 5.10. alle in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten.

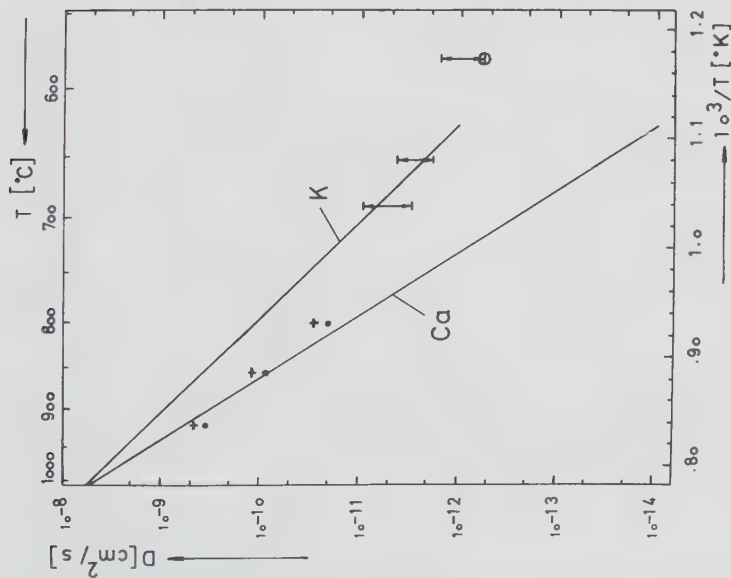


Abb. 5. 9.

Vergleich der aus den Brechungsindexübergängen ermittelten Diffusionskoeffizienten mit den aus den Sondenmessungen erhaltenen Koeffizienten.

• und + Calciumdiffusionskoeffizienten ohne und mit Kenntnis und Berücksichtigung des Einflusses der Kaliumdiffusion auf die Brechungsindexübergänge.

↑ Bereich des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten für die Kaliumdiffusion für K_2O -Konzentrationen zwischen 15.9 (unterer Strich) und 19.1 Gew.-% (oberer Strich).

Die ausgezogenen Geraden sind die durch die Ergebnisse der einzelnen Sondenmessungen gelegten Kurven.

O ist ein einzelner aus den Sondenmessungen ermittelter Kaliumdiffusionskoeffizient unterhalb der Transformationspunkte der beteiligten Gläser, wo die Kurven einen anderen Verlauf nehmen.

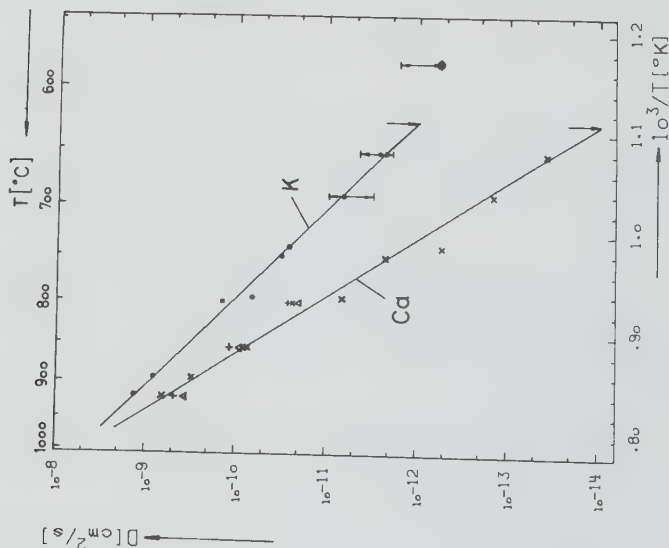


Abb. 5. 10.

Zusammenstellung aller gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten.

Ausgezogene Linien und • bzw. x : Endergebnisse und Ergebnisse von Einzelmessungen mit der Mikrosonde für Kalium und Calcium.

O : Einzelmessung der Kaliumdiffusion unterhalb der Transformationspunkte der verwendeten Gläser (↓), wo die eingezeichneten Geraden keine Gültigkeit mehr haben.

Δ und + : Calciumdiffusionskoeffizienten ohne und mit Kenntnis und Berücksichtigung des Einflusses der Kaliumdiffusion auf die Brechungsindexübergänge.

↑ Bereich des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten für die Kaliumdiffusion für K_2O -Konzentrationen zwischen 15.9 (unterer Strich) und 19.1 Gew.-% (oberer Strich).

5.2. Diskussion der Diffusionsdaten

Zur Beschreibung der chemischen Diffusion in einem ternären System benötigt man sechs partielle chemische Diffusionskoeffizienten, die die chemische Diffusion von der phänomenologischen Seite her vollständig beschreiben. Die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten sind direkt nicht meßbar, sie können aber, wie GUY und SMITH (22) gezeigt haben, aus vier experimentell zugänglichen, sogenannten praktischen Diffusionskoeffizienten und zwei Kirkendallverschiebungen errechnet werden. Zur Bestimmung der Kirkendallverschiebungen wie auch zur Bestimmung der vier praktischen Diffusionskoeffizienten sind im allgemeinen Fall zwei sich in vorgegebener Weise kreuzende Diffusionswege erforderlich (22). Die Möglichkeit, die sechs partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten aus vier praktischen Diffusionskoeffizienten und zwei Kirkendallverschiebungen zu errechnen, ist die konsequente Weiterführung des binären Falles, aus einem gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten⁺⁾ und der Kirkendallverschiebung die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten zu erhalten (20).

Die zur Ermittlung der praktischen Diffusionskoeffizienten D_{ik}^3 zu lösenden gekoppelten Differentialgleichungen lauten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{11}^3 \frac{\partial c_1}{\partial x} + D_{12}^3 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{21}^3 \frac{\partial c_1}{\partial x} + D_{22}^3 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (5. V)$$

Als Randbedingung zum Zustandekommen dieser Gleichungen ist eingearbeitet, daß sich der Konzentrationsgradient der dritten Komponente durch die Gradienten der beiden anderen Komponenten darstellen läßt,

+)

Der gemeinsame chemische Diffusionskoeffizient wird in der Literatur oft auch Fremd- oder Interdiffusionskoeffizient genannt. Die Bezeichnung Interdiffusionskoeffizient wurde hier vermieden, um Verwechslungen mit einanders definierten "Interdiffusionskoeffizienten" zu vermeiden, wie er beim Ionenaustausch in Gläsern auftritt.

sowie die Annahme, daß im Laborsystem die Summe der Ströme der drei diffundierenden Sorten null ist, d. h. , daß weder zusätzliche Leerstellen bzw. Netzwerkücken entstehen, noch bestehende ausgefüllt werden.

Die D_{ii}^3 werden direkte praktische Koeffizienten genannt und berücksichtigen die Diffusion im Potential des eigenen Gradienten, während die D_{ik}^3 , $i \neq k$, Kreuzkoeffizienten genannt werden und die Diffusion von i in dem elektrochemischen Potential beschreiben, das durch den Gradienten von k erzeugt wird. Die Kreuzkoeffizienten bewirken die Kopplung der Differentialgleichungen; sie werden, falls die Verteilung von k eine Stufenfunktion darstellt, oft über verschiedene Löslichkeiten von i mittels Löslichkeitskoeffizienten α dargestellt (23).

Die hochgestellte drei bei den D_{ik}^3 soll andeuten, daß die D_{ik}^3 die Diffusion von i und die Diffusion von 3 ebenso beinhaltet, wie der binäre gemeinsame chemische Diffusionskoeffizient die Beiträge beider diffundierender Komponenten zur Gesamtdiffusion beinhaltet. Weiterhin soll durch die hochgestellte drei daran erinnert werden, daß das elektrochemische Potential, dessen Auswirkungen die D_{ik}^3 beschreiben, nicht nur auf einen Konzentrationsgradienten der Komponente k zurückzuführen sind, sondern auch auf den gleichen Gradienten mit entgegengesetztem Vorzeichen in der Konzentration der Komponente 3.

Obiges Gleichungssystem zur Ermittlung der D_{ik}^3 läßt sich mit konzentrationsabhängigen D_{ik}^3 in der Regel für gegebene Anfangs- und Randbedingungen nur numerisch lösen. Sind die D_{ik}^3 nicht konzentrationsabhängig, so läßt sich das System umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_{11}^3 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{12}^3 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D_{21}^3 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22}^3 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (5. VI)$$

Dieses System wurde von FUJITA und GOSTING (24) durch Anwendung einer BOLTZMANN-Transformation (21) gelöst und gilt damit für unendliche und halbusendliche Medien mit gleichmäßiger Anfangsver-

teilung (25). OISHI (26) verwendet die Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen von Feuchtigkeit und Wärme von HENRY (27) zur Lösung des Systems mit nicht gleichmäßiger Anfangsverteilung und in endlichen Medien, wahren KIRKALDY (28) zeigt, daß für zwei unendliche Halbräume mit ebener Trennfläche und gleichmäßiger Konzentrationsverteilung als Anfangsbedingungen Lösungen des Systems aus Lösungen der binären Differentialgleichung $\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2$ konstruiert werden können und sie anwendet (29, 30, 31, 32).

Bei ternären oxidischen Systemen liegt als vierte diffusionsfähige Komponente der Sauerstoff vor. Seine Diffusion ist jedoch wegen der Ladungsneutralität nicht unabhängig von der Diffusion der drei anderen Ionensorten. Nach Abschluß des Diffusionsvorganges herrscht Elektroneutralität, d. h. zu jeder der diffundierenden Kationensorten ist an jeder Stelle die zugehörige Sauerstoffmenge vorhanden.

Für eine phänomenologische Beschreibung der Diffusion kann man damit unpräzise von der Diffusion der Oxide sprechen oder exakter von der der Kationen und als Randbedingung anmerken, daß zu jedem diffundierten Kation die zugehörige Menge an Sauerstoffanionen vorhanden ist. Dabei muß die Frage offenbleiben, ob die Kationen in einem festen Sauerstoffnetzwerk diffundiert sind und den Ladungsausgleich unter sich bewirken haben oder ob auch Sauerstoffanionen zum Ladungsausgleich mitdiffundiert sind. Diese Frage wird sich auch eindeutig nur mit isotopischer Markierung von Silicium oder Sauerstoff lösen lassen.

Für das verwendete System liegt es nahe, von den Kationen das Silicium als diejenige Komponente 3 zu wählen, die gewissermaßen "Lösungsmittel" ist und deren Diffusionsverhalten in den Diffusionskoeffizienten der anderen diffundierenden Kationen verborgen ist, wie ebenso der Einfluß der möglicherweise zum Ladungsausgleich mitdiffundierenden Sauerstoffanionen in diesen Diffusionskoeffizienten enthalten ist. Das Silicium bietet sich als Komponente 3 an, weil es in beiden Ausgangsgläsern in annähernd gleicher Konzentration vorhanden ist und darüberhinaus nur sehr langsam diffundiert. Damit ergeben sich für den vorliegenden Fall die Diffusionsgleichungen:

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{KK}^{Si} \frac{\partial c_K}{\partial x} + D_{KCa}^{Si} \frac{\partial c_{Ca}}{\partial x} \right) \quad (5. VII)$$

$$\frac{\partial c_{Ca}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{CaK}^{Si} \frac{\partial c_K}{\partial x} + D_{CaCa}^{Si} \frac{\partial c_{Ca}}{\partial x} \right) \quad (5. VIII)$$

oder, falls die Diffusionskoeffizienten konzentrationsunabhängig sind:

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} = D_{KK}^{Si} \frac{\partial^2 c_K}{\partial x^2} + D_{KCa}^{Si} \frac{\partial^2 c_{Ca}}{\partial x^2} \quad (5. IX)$$

$$\frac{\partial c_{Ca}}{\partial t} = D_{CaK}^{Si} \frac{\partial^2 c_K}{\partial x^2} + D_{CaCa}^{Si} \frac{\partial^2 c_{Ca}}{\partial x^2}$$

Wie oben angeführt, lassen sich im allgemeinen Fall beliebiger konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten und beliebiger Konzentrationsverläufe der diffundierenden Komponenten die D_{ik}^{Si} prinzipiell errechnen, wenn man für die interessierende Stelle im Dreistoffsystem zwei sich dort kreuzende Diffusionswege auswerten kann.

Auch in dem Fall, wo nur das Diffusionsverhalten längs eines Diffusionsweges gemessen werden konnte, braucht man sich nicht immer auf die Angabe eines mehr oder weniger undefinierten Diffusionskoeffizienten zu beschränken, der den Einfluß der Diffusion im eigenen und im fremden Konzentrationsgradienten enthält, obwohl das in der Regel bei der Auswertung von Diffusionsmessungen an Gläsern geschieht (z. B. 2, 3, 45, 46, 47). Vielmehr sind genauere Angaben über die verschiedenen praktischen Diffusionskoeffizienten möglich, wenn nur die Konzentrationsänderungen der beiden interessierenden Komponenten über deutlich voneinander verschiedene Distanzen erfolgen. Dieser Fall liegt bei den Proben, die Diffusionstemperaturen zwischen 580 und 690°C unterworfen wurden, in sehr günstiger Form vor:

Der Konzentrationsverlauf des Calcium ist fast eine Stufenfunktion, verglichen mit dem weitreichenden Übergang der Kaliumkonzentration. Nachdem die Gesamtänderungen im Kalium- und Calciumgehalt annähernd gleich sind, folgt aus Gleichung (5. VII.), daß sich die Existenz eines D_{KCa}^{Si} , das wenigstens die gleiche Größenordnung wie das D_{KK}^{Si}

aufweist, sich im Konzentrationsverlauf für Kalium als Konzentrations-sprung auswirken muß. Ein derartiger Sprung konnte aber im Rahmen der Genauigkeit der Mikrosondenmessungen nicht nachgewiesen werden. Die gegenüber den Sondenmessungen genaueren Interferenzmessungen lassen wegen ihrer pauschalen Aussage über die Einflüsse aller diffundierenden Komponenten und der starken Variation des Calciumgehaltes an dieser Stelle keine Angaben über das D_{KCa}^{Si} zu, abgesehen davon, daß die Interferenzkurven gerade an dieser Stelle eine Lücke aufweisen.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit der Mikrosondenmessungen kann damit die entsprechend geänderte Gleichung (5. VII.) unabhängig von Gleichung (5. VIII.) gelöst werden. Bei den gegebenen Anfangs- und Randbedingungen ergibt sich für einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten ein Kaliumkonzentrationsübergang in Form eines Fehlerintegrals, aus dem D_{KK}^{Si} leicht bestimmt werden kann; für ein konzentrationsabhängiges D_{KK}^{Si} ist dessen Bestimmung nach BOLTZMANN-MATANO (22) oder nach C. WAGNER (19) möglich, wie das bei der Auswertung in Kap. 5.1.3. geschah. Nachdem nun so der Kaliumkonzentrationsverlauf bekannt ist, kann bei der Auswertung des Calciumkonzentrationsüberganges nach einem ähnlich weit reichenden Anteil gesucht werden, der ein Anzeichen für ein nicht zu vernachlässigendes D_{CaK}^{Si} gewesen wäre; ein solcher Anteil konnte jedoch in den Calciumübergängen bei den tieferen Temperaturen nicht gefunden werden. Damit sind in diesem Temperaturbereich die gemessenen Diffusionskoeffizienten die direkten Koeffizienten.

Im mittleren Temperaturbereich von 740 bis 800°C zeigte es sich, daß auch in diesem Bereich D_{KCa}^{Si} klein gegen D_{KK}^{Si} ist; dagegen gibt es deutliche Hinweise für die Existenz eines nicht zu vernachlässigenden D_{CaK}^{Si} . Dabei ist es bei der hier behandelten phänomenologischen Beschreibung im Gegensatz zur Diskussion der atomaren Begebenheiten uninteressant, ob es sich dabei um Diffusion in einem elektrochemischen Potential handelt, das durch den Kaliumkonzentrationsgradienten aufgebaut wird, ob es sich um Diffusion zum Ladungsausgleich der Kaliumdiffusion handelt oder gar um eine Variation des Calciumgehaltes durch den Raumbedarf von mit den Kaliumkationen diffundierenden Sauerstoffanionen.

Da D_{KCa}^{Si} klein gegen D_{KK}^{Si} ist, kann man im mittleren Temperaturbereich damit prinzipiell die Differentialgleichung für die Kaliumdiffusion unter Annahme eines D_{KCa}^{Si} , das angenähert null ist, lösen und dann mit bekanntem $\partial c_K / \partial x$ in die Gleichung für die Calciumdiffusion eingehen und diese dann bezüglich D_{CaCa}^{Si} und D_{CaK}^{Si} auswerten. Wegen der Ungenauigkeit der Meßkurven aus den Mikrosondenmessungen konvergieren Rechenprogramme, die die Auswertung vornehmen sollten, nur sehr schlecht, mit großen Fehlern und entsprechend verschiedenen Ergebnissen. So konnten die D_{CaK}^{Si} nicht bestimmt werden, während die D_{CaCa}^{Si} im wesentlichen aus der Änderung der Konzentration in der Nähe der Mitte relativ gut ausgewertet werden konnten.

Bei den höheren Temperaturen im untersuchten Temperaturbereich sind schließlich $\partial c_K / \partial x$ und $\partial c_{Ca} / \partial x$ einander so ähnlich, daß eine Trennung der Einflüsse von D_{KK}^{Si} und D_{KCa}^{Si} bzw. D_{CaCa}^{Si} und D_{CaK}^{Si} nicht mehr möglich ist, ohne eine weitere Diffusionsprobe mit anderem Diffusionsweg im Dreistoffsystem zur Hilfe zu nehmen.

Nachdem schon die phänomenologische Auswertung der Diffusionsmessungen im ternären Fall mit den vorhandenen Meßdaten nur unvollkommen möglich ist, sind nur wenige Aussagen über den Diffusions- und Ladungsausgleichsmechanismus möglich. Außer den Feststellungen, die bei der Diskussion der quasi "binären" Diffusion des Kalium gegen ein Restglas bei den niedrigsten Temperaturen des untersuchten Bereichs getroffen wurden, ist noch anzumerken, daß im gesamten untersuchten Temperaturbereich neben Kalium und Calcium noch mindestens Silicium oder Sauerstoff zum Ladungsausgleich mitdiffundiert sind. Dabei spricht für das Silicium seine geringe Größe, dagegen aber die Tatsache, daß das Silicium mit vier Sauerstoffatomen verknüpft ist, wobei die Bindung nach PAULING etwa zur Hälfte ionogenen und zur Hälfte kovalenten Charakter hat. Für die Diffusion von Sauerstoff spricht, daß es im Glas endständige Sauerstoffatome gibt, die einfach negativ geladen sind und nur mit einem Siliciumatom chemisch gebunden sind, gegen die Sauerstoffdiffusion spricht seine Größe.

Zu den D_{ik}^{Si} sei für den behandelten Fall oxidischer Systeme noch eine Anmerkung an einem Beispiel gestattet. So beschreibt das D_{KK}^{Si} gleich-

zeitig die Diffusion von Kalium als auch die möglicherweise in Gegenrichtung verlaufende Diffusion des "Lösungsmittels" Silicium in einem Potential, das durch Kalium- und Siliciumkonzentrationsgradienten erzeugt wird, genau wie das bei der Beschreibung der binären Diffusion durch einen gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten der Fall ist. Darüberhinaus beinhaltet das D_{KK}^{Si} aber auch die Diffusion der möglicherweise zum Ladungsausgleich mitgeführten Sauerstoffanionen.

Die über die optischen Messungen festgestellte Konzentrationsabhängigkeit der Kaliumdiffusion wird bei genauen Mikrosondenmessungen so lange ohne wesentliche Konsequenzen für die Auswertung bleiben, als sich das D_{KCa}^{Si} als klein gegen das D_{KK}^{Si} erweist. Ein D_{KCa}^{Si} , das nicht klein gegen das D_{KK}^{Si} ist, ist im untersuchten Temperaturbereich bei den höchsten Temperaturen möglich. Ein derartiger Fall würde dann zusammen mit einem D_{CaK}^{Si} ungleich null zur Notwendigkeit führen, vom Gleichungssystem (5. IX) auf die Gleichungen (5. VII) und (5. VIII) zurückzugehen und zu versuchen, diese numerisch zu lösen.

Ein Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten z. B. des Calcium mit Werten aus der Literatur (2, 3, 47 - 51) liefert kaum weitere Erkenntnisse, solange man nicht wenigstens bis zur Ermittlung der partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten vorgedrungen ist. Wenn auch die Größe partieller Diffusionskoeffizienten von dem Material abhängt, in dem die interessierende Substanz diffundierte, so stellt dieser Koeffizient dennoch eine charakteristische Größe für diese Substanz dar. Im Gegensatz dazu ist bei der Angabe eines praktischen Diffusionskoeffizienten in diesem neben der Diffusion der Substanz, für die die Diffusion angegeben wird, auch noch implizit die ihrer Größe nach unbekannte Diffusion der dritten Komponente enthalten. Abgesehen davon, daß in den angeführten Literaturzitaten diese dritte Komponente oft aus mehreren Komponenten besteht, enthalten bei den betrachteten oxidischen Systemen die praktischen Diffusionskoeffizienten möglicherweise auch noch die zum Ladungsausgleich erforderliche Diffusion von Sauerstoffanionen. So ist es bei wesentlich verschiedener Materialzusammensetzung wenig sinnvoll, z. B. praktische Diffusionskoeffizienten "des Calcium" miteinander zu vergleichen.

6. Zusammenfassung

Im Temperaturbereich zwischen 580°C und 920°C wurden aus zwei Gläsern des Dreistoffsystems $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ zusammengeschmolzene Proben hergestellt. Nachdem die Ausgangsgläser besonders hohe Homogenität aufwiesen, konnten an ihnen neben Diffusionsmessungen auch Brechungsindexübergänge in der Diffusionszone untersucht werden.

Für Diffusionsmessungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde war es bei dem hohen Alkaligehalt von 15,5 bis 19,5 Gew.-% K_2O notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, die Änderung der chemischen Zusammensetzung durch wegdiffundierendes Kalium während der Messungen unter Einwirkung des Elektronenstrahls zu verhindern. Nachdem einfache Maßnahmen wie z. B. Vergrößerung des Elektronenstrahldurchmessers wegen der erforderlichen örtlichen Auflösung nicht möglich waren, wurde ein Verfahren mit einem schnell (50 Hz) über eine größere Wegstrecke (40-320 μm) rasternden scharfen Elektronenstrahl gewählt, das es unter Verwendung eines Vielkanalanalysators auf zwei verschiedene Arten gestattet, quantitativ genaue Messungen auch an solch empfindlichen Proben vorzunehmen. Die numerische Ausgabe der Meßdaten legte die Auswertung durch ein Rechenprogramm nahe; so wurde die Annäherung der Meßpunkte durch eine glatte Kurve mit dem Elektronenrechner durchgeführt, und daraus die Diffusionskoeffizienten für die chemische Diffusion bestimmt. Die zur Auswertung benötigte Entfaltung von Diffusionsprofil und Breite der mit der Mikrosonde analysierten Zone konnte für den vorliegenden Fall eines Breitenprofils der analysierten Zone nach einer Gauss'schen Glockenkurve und Konzentrationsübergängen nach einem Fehlerintegral auf eine einfache Umrechnung der aus der direkten Auswertung erhältlichen Parameter zurückgeführt werden.

(siehe auch Anhang 7. 3.). Für allgemeinere Funktionen wird eine numerische Entfaltung anzuwenden sein.

Die Bestimmung der Brechungsindexänderungen in der Diffusionszone mit dem Interferenzmikroskop wird erschwert durch Ablenkung der Lichtstrahlen im Brechungsindexgradienten. Durch die Ablenkung kommt es zu Überlagerungen und Abweichungen. Überlagerungen können durch entsprechend dünne Proben vermieden werden. Obwohl es gelang, Diffusionsproben bis zu Dicken von 150 μm mit Oberflächen herzustellen, die bezüglich Planheit und Polierung den Anforderungen optischer Methoden genügen, und diese Proben dann auch noch zu handhaben, ließen sich in mehreren Fällen Lücken in den gemessenen Brechungsindexkurven durch Überlagerungen nicht vermeiden. Für die Strahlabweichungen in den dünnen Proben wurde eine einfache Näherungsformel zu ihrer Korrektur gefunden.

Die Brechungsindexübergänge erwiesen sich nicht immer als monoton. Vielmehr konnten Übergänge gefunden werden, bei denen größere sowie kleinere Brechungsindizes vorkamen, als in den Ausgangsgläsern vorhanden waren. Die so entstandenen Maxima und Minima zeigten sich bei den Proben, in denen bei niedrigeren Diffusionstemperaturen die Kaliumdiffusion, wesentlich schneller vonstatten ging, als die des Calcium. Auf diese Weise wurden auch steilere Brechungsindexgradienten erhalten, als es auf Grund des Konzentrationsgradienten der am langsamsten diffundierenden, an der Brechungsindexvariation beteiligten Komponente zu erwarten war.

Ein Vergleich zwischen direkt gemessenen Brechungsindexübergängen mit den aus den Ergebnissen der Sondenmessungen über die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung errechneten Brechungsindexübergängen zeigt gute Übereinstimmung, ebenso der Vergleich der Diffusionsdaten aus den Sondenmessungen mit den aus den Brechungsindexübergängen erhältlichen Diffusionskoeffizienten. Es zeigte sich, daß bei

den verwendeten Proben die Sonde universell anwendbar ist, dafür aber grobere Ergebnisse liefert, gemessen an den exakten Aussagen der Interferenzkurve, wenn letztere meß- und auswertbar ist.

Die chemische Diffusion in Gläsern wird phänomenologisch beschrieben durch die gemessenen Diffusionskoeffizienten der Netzwerkandlerkationen. Dabei kann keine Aussage gemacht werden, ob der Sauerstoff des Netzwerkes im wesentlichen unbeweglich ist und diffundierendes Silicium den Ladungsausgleich bewirkt, oder ob Sauerstoffanionen diffundieren. Es steht nur fest, daß nach Abschluß der Diffusion an jeder Stelle zu den Kationen die zugehörige Sauerstoffmenge vorhanden ist. In diesem Rahmen ergab sich folgender Diffusionskoeffizient für den Bereich von 650 bis 920°C:

$$\text{für Kalium: } D(T) = (3,6^{+2,4}_{-1,4}) \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \exp\left(\left(51,6 \pm 1\right) \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} / (RT)\right)$$

$$\text{für Calcium: } D(T) = (2,1^{+3,8}_{-1,35}) \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \exp\left(\left(79,5 \pm 2\right) \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} / (RT)\right)$$

Für den Temperaturbereich zwischen 580 und 690°C konnte auch die Konzentrationsabhängigkeit des Kaliumdiffusionskoeffizienten nach einer Formel von C. WAGNER ermittelt werden.

Um mehr Aussagen über die der Diffusion zugrunde liegenden atomaren Einzelschritte machen zu können und um vor allem die Frage nach der Diffusion von Sauerstoff und Silicium zum Ladungsausgleich im vorliegenden Fall exakt beantworten zu können, wäre eine isotopische Markierung der beiden Elemente erforderlich. Auf Grund der vorliegenden Messungen sind nur einige Aussagen und Hinweise möglich:

1. Über die Brechungsindexmessungen konnte gezeigt werden, daß bei der Diffusion auch bei Temperaturen unterhalb des Transformationspunktes keine in meßbarem Maß dichteren oder aufgelockererten Gläser gegenüber konventionell erschmolzenen Gläser entstanden sind. Damit haben die diffundierenden Ionen

weder auf der einen Seite in wesentlichem Maß zusätzliche Netzwerklücken hinterlassen noch sind sie auf der anderen Seite in meßbarem Maß in bestehenden Netzwerklücken untergebracht worden.

2. Die Untersuchung der Diffusionsvorgänge im Bereich zwischen 580 und 690°C ergab, daß der Ladungsausgleich für die Kaliumdiffusion nicht durch die Calciumdiffusion erfolgte. So sind zum Ladungsausgleich Sauerstoffanionen mitdiffundiert und/oder Siliciumkationen in entgegengesetzter Richtung. Obwohl Sauerstoff und Silicium in Gläsern als Atome angesehen werden, die sich wenigstens bei niedrigeren Temperaturen keiner merklichen Diffusion unterwerfen, muß im vorliegenden Fall wenigstens eine der beiden Atomsorten in beträchtlichem Maß diffundiert sein.

3. Im mittleren Temperaturbereich um 750 bis 800°C spricht einiges dafür, daß hier der Ladungsausgleich des schnell diffundierenden Kalium wenigstens teilweise durch einen weitreichenden Anteil in der Calciumdiffusion bewirkt wird.

4. Bei den höheren Temperaturen (gemessen bis 920°C) wird die Kalium- und Calciumdiffusion ähnlich schnell, Aussagen über den Mechanismus des restlichen Ladungsausgleichs müssen weitgehend Spekulation bleiben. Damit löst die Calciumdiffusion, deren Diffusionskoeffizient eine Aktivierungsenergie von 80 kcal/Mol aufweist, mit steigender Temperatur die Diffusion des Sauerstoff und/oder Silicium als Mechanismus zur Erhaltung der Elektroneutralität ab.

Über die isotopische Markierung von Sauerstoff und Silicium hinaus, können auch einfache Verbesserungsmöglichkeiten, die zu beiden verwendeten Meßmethoden aufgezeigt wurde, helfen, durch größere Meßgenauigkeit bei den Sondenmessungen und durch Erweiterung des Anwendungsbereiches bei der Messung von Brechungsindexübergängen weiter Aufschlüsse über die Diffusion in ternären glasigen Oxidsystemen zu gewinnen.

7. Anhang

7.1. Herstellung von Glas mit hoher Homogenität

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Gläser wurden verwendet:

Dörentroper Quarzsand,

K_2CO_3 p.a. von E. Merck, Darmstadt,

$CaCO_3$ reinst, gefällt, von E. Merck, Darmstadt.

Die Zugabe von K_2O und CaO über die Karbonate ist dabei vorteilhaft, weil das bei der Zersetzung der Karbonate freiwerdende CO_2 die Schmelze gewissermaßen umrührt und so eine erste Homogenisierung bewirkt.

Optische Gläser werden gängigerweise in Platingefäßen erschmolzen, längere Zeit mit Platinrührern gerührt, einem Läuterprozeß unterworfen, um die Schmelze von Gasblasen zu befreien, nochmals zur Homogenisierung langsamer durchgerührt und nach Ausgießen dem üblichen Temper- und Abkühlprozeß unterworfen.

Nach einem analogen Verfahren konnten auch Gläser in kleinen Mengen im Labor in sehr homogener Qualität hergestellt werden (33). Dabei handelt es sich aber um Gläser, die bei $1000^{\circ}C$ so wenig zäh waren, daß sie bei dieser Temperatur mit 200 Umdrehungen/min. umgerührt werden konnten.

Im Gegensatz dazu sind unsere Glassorten selbst bei $1600^{\circ}C$ - höhere Temperaturen konnten wegen der verwendeten Platingeräte nicht zugelassen werden - noch so zäh, daß nur mit 4 bis 6 Umdrehungen/min gerührt werden konnte. Um dennoch in vertretbaren Zeiten Gläser sehr guter Homogenität zu erhalten, mußte einerseits von vorhomogenisiertem Glaspulver ausgegangen werden und der Rührprozeß durch einen speziellen Umgießvorgang effektiver gemacht werden.

So wurden nun von jeder Glassorte ca. 1000 g aus den angeführten Rohstoffen erschmolzen, im Stahlmörser zerkleinert, durch

ein Sieb mit 1 mm Maschenweite geschickt und nach Trennung von eventuell vorhandenen Stahlverunreinigungen aus dem Mörser durch einen Magnetabscheider gut gemischt, nochmals erschmolzen, zerkleinert, gesiebt, vom Eisen befreit und stellten dann das vorhomogenisierte Ausgangsmaterial dar. Der Schmelzprozeß mußte dabei aus technischen Gründen in Keramiktiegeln im Gasofen durchgeführt werden; aus dem Tiegelmaterial kamen geringe Mengen an Verunreinigungen ins Glas.

Das so erhaltene Glaspulver wurde nun bei 1600°C in einem mit Platinblech ausgekleideten Sinterkorundtiegel geschmolzen und mit einem Platinrührer umgerührt. Tiegelgröße, Rührerform und -größe sind in Abb. 7.1. wiedergegeben, ebenso eine Skizze zu dem noch zu besprechenden Umgießprozeß.

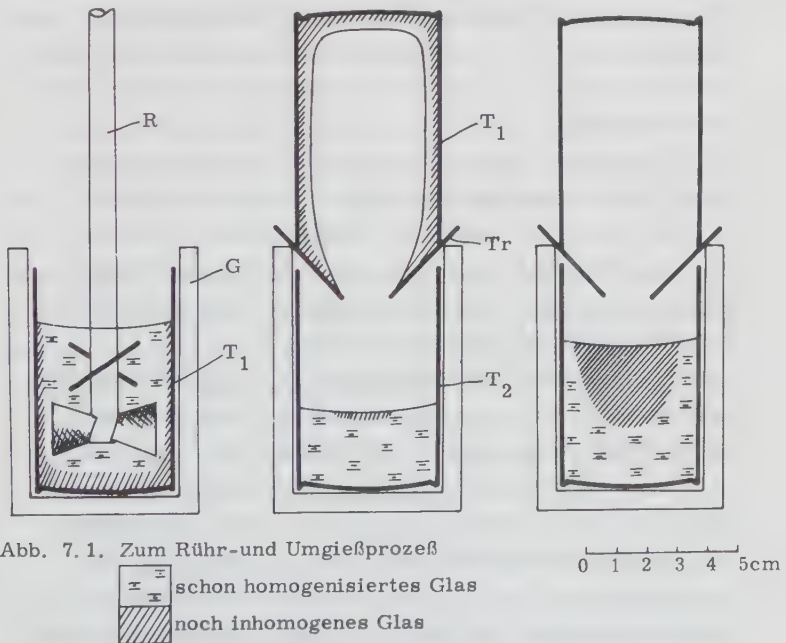


Abb. 7.1. Zum Rühr- und Umgießprozeß

T_1, T_2 : Tiegel aus 0.1 mm dickem Pt80Rh20-Blech,
 G : Stützgefäß aus Al_2O_3 , R : Platinrührer,
 Tr : Platintrichter.

Wegen der hohen Zähigkeit der Gläser, selbst noch bei 1600°C , konnte nur mit 4-6 Umdrehungen/min gerührt werden und auch kein größerer Rührer benutzt werden, wollte man nicht nur den Platintiegel in seinem Stützgefäß bewegen, anstatt das Glas zu rühren. Die geringe Tourenzahl und der im Verhältnis zum Tiegel kleine Rührer hatten zur Folge, daß nach einer Rührzeit von einer Stunde zwar der Innenbereich der Glasschmelze gut homogenisiert war, der Außenbereich an Tiegelwand und -boden war jedoch noch inhomogen, und von hierher kamen immer wieder Schlieren in den homogenen Innenbereich, wie man an herausgeschnittenen und polierten Plättchen leicht mit bloßem Auge und genauer mit dem Interferenzmikroskop feststellen konnte. So wurde versucht, den Außenbereich bei einem Umgießprozeß nach innen zu bekommen. Mittels eines Trichters, dessen Öffnung etwa ein Drittel des Tiegeldurchmessers hatte, gelang das so gut, daß nach dreimaligem Umgießen und insgesamt viermal einstündigem Rühren in der Regel gut homogene Gläser erhalten wurden.

Durch den Rührprozeß wurden Glasblasen in die Schmelze gebracht, daher wurde das Glas nach dem Rührprozeß noch 20 Stunden bei 1600°C geläutert. Dabei konnten die größeren Blasen an die Oberfläche steigen. Noch verbleibende kleinste Bläschen lösten sich anschließend, wenn das Glas für vier Stunden bei ca. 1000°C gehalten wurde.

Die so hergestellten homogenen Gläser durften nicht ausgegossen werden, da bei den zum Ausgießen erforderlichen Temperaturen von ca. 1500°C während des Ausgießens aus der Glasoberfläche K_2O verdampfte und so Gießschlieren unvermeidbar waren. Die Verwendung eines Platintiegels mit nur 0,10 mm Wandstärke, zur mechanischen Stabilität sehr gut in einen entsprechenden Korundtiegel eingepaßt, an Stelle des üblichen massiven Platintiegels, erlaubte es, die Gläser im Tiegel zu tempern und abzukühlen, ohne daß das Glas unter zu hohe Spannungen kam, viel-

mehr rechte sich der Platintiegel etwas. So wurden also die Gläser mit Tiegel bis 10°C oberhalb des Transformationspunktes abgekühlt, bei dieser Temperatur zwei Stunden getempert und dann mit $0,5^{\circ}/\text{min}$ auf Raumtemperatur gebracht. Nach Entfernen der Platinfolie wurde der erhaltene Glasblock in 5 mm dicke Scheiben geschnitten, wobei die obere Scheibe wegen der Kaliverdampfung während des Läuterprozesses nicht brauchbar war.

Die Scheiben wurden beiderseitig plan und parallel geschliffen und poliert, unter dem Interferenzmikroskop auf Schlierenfreiheit untersucht und Stücke von ca. 8 mm x 16 mm Größe herausgeschnitten. Die einzelnen Stücke wurden auf Konstanz des Brechungsindex untersucht. Der Absolutwert des Brechungsindex n_D wurde mit einem Eintauchrefraktometer gemessen, die Indizes der einzelnen Stücke waren innerhalb der Ablesegenauigkeit des Eintauchrefraktometers für die Stücke der gleichen Glassorte gleich und betrug:

$1,51026 \pm 0,00003$ für die Sorte A und

$1,50359 \pm 0,00003$ für die Sorte B.

In den einzelnen Stücken wurde die Konstanz des Brechungsindex mit dem Interferenzmikroskop genauer verfolgt: er variierte weniger als die Fehlergrenze des Untersuchungsverfahrens: $5 \cdot 10^{-6}$ für 5 mm dicke Proben.

Diese Grenze liegt hier deswegen relativ hoch, weil man den Brechungsindex über so große Stücke mit unserem Mikroskop nur durch Verschieben der Probe und Aneinanderreihen und Überlappen von Einzelmessungen untersuchen konnte.

7.2. Korrekturrechnungen zur Umrechnung der Zählraten in Konzentrationen.

Obwohl Zählraten und Konzentrationen der Elemente in erster Näherung proportional sind, müssen, wie in Kapitel 4.3.1. bereits erwähnt wurde, für höhere Ansprüche oder bei Abwesenheit geeigneter Standards Korrekturrechnungen durchgeführt werden. Dabei wird für jeden der zu berücksichtigenden Effekte ein eigener Korrekturfaktor ermittelt und durch Multiplikation dieser miteinander der Gesamtkorrekturfaktor K . Dabei sind die einzelnen Korrekturfaktoren K_i so definiert, daß man das Verhältnis der gemessenen Intensität der Probe I_P zu der des Standards I_S mit K_i multiplizieren muß, um zu dem bezüglich dieses Effektes korrigierten Verhältnis der Konzentration von Probe c_P zu der des Standards c_S zu gelangen. Insgesamt folgt:

$$\frac{c_P}{c_S} = \frac{I_P}{I_S} \prod_i K_i = K \frac{I_P}{I_S}.$$

Die Totzeitkorrektur berücksichtigt die Tatsache, daß die Zähler für eine sehr kurze Zeit keine Röntgenquanten nachweisen, nachdem sie ein Quant in einen elektrischen Impuls verwandelt haben. Für die Totzeitkorrektur gilt:

$$N_o = N/(1 - \tau N)$$

$$N_o = \text{wahre Zählrate}$$

$$N = \text{registrierte Zählrate}$$

$$\tau = \text{Totzeit des Systems}$$

Damit gilt für den Totzeitkorrekturfaktor K_{TZ} (34):

$$K_{TZ} = \frac{1 - \tau N_S}{1 - \tau N_P}$$

wobei N_S und N_P die gemessenen Zählraten von Standard und Probe sind. Zur Bestimmung der Totzeit variiert man über einen weiten Bereich den auf die Probe auftreffenden Elektronenstrom und damit die wahre Impulsrate. Dagegen trägt man die beobachtete Zählrate auf und bestimmt aus der Abweichung vom linearen Zu-

sammenhang bei hohen Zählraten die Totzeit. Bei apparativ maximal erreichbarem Strahlstrom waren aber bei den verwendeten Proben die Zählraten zu gering, um Abweichungen registrieren zu können. Darum wurde auf andere Messungen an dem benutzten Gerät (35) zurückgegriffen und für die Rechnungen eine gemittelte Totzeit von $4 \cdot 10^{-6}$ s angesetzt; die Mittelung war notwendig, da bei den Messungen immer beide Spektrometer auf dasselbe Element eingestellt wurden und nur die Summe der Impulse als Meßgröße in Erscheinung tritt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß jedes Spektrometer zur Hälfte zur Gesamtzählrate beiträgt.

Die Rückstreu Korrektur wurde nach DUNCUMB und REED (36) durchgeführt:

$$K_{RS} = \left(\sum_i c_{iS} \cdot R_i \right) / \left(\sum_i c_{iP} \cdot R_i \right)$$

K_{RS} = Rückstreu Korrekturfaktor,

c_{iS} und c_{iP} = Gewichtsanteil des Elementes i in Standard und Probe.

Es wurden folgende R_i -Werte benutzt (25 KeV Anregungsenergie):

$R_O = 0.960$, $R_{Si} = 0.937$, $R_{Ca} = 0.918$ und $R_K = 0.910$.

Der Korrekturfaktor für das Abbremsvermögen, K_{ABB} , wurde nach DUNCUMB, SHIELDS-MASOM und DA CASA (37) errechnet:

$$K_{ABB} = S_P / S_S$$

S_P und S_S = Abbremsfaktoren für Probe und Standard, die mit den entsprechenden Daten für Probe und Standard errechnet wurden nach:

$$S = \bar{Z} / \bar{A} \ln(1.17 (E_o + E_{xe}) / (2J))$$

$\bar{Z}$ bzw. $\bar{A}$ = Ordnungszahl bzw. Atomgewicht, gemittelt über das betreffende Material nach:

$$\bar{Z} = \sum_i a_i \cdot Z_i \text{ bzw. } \bar{A} = \sum_i a_i \cdot A_i$$

a_i = Atomanteil der Sorte i in dem betreffenden Material,

E_o = Anregungsenergie,

E_{xe} = kritische Absorptionsenergie für die Schale x des Elementes e,

J = mittlere Ionisationsenergie der Atome = 11.5 Z eV, nach (38).

Die Absorptionskorrektur wurde durchgeführt nach der Methode von PHILIBERT (39), jedoch mit den modifizierten LENARD-Koeffizienten nach DUNCUMB und SHIELDS (40).

$$K_{ABS} = f(\chi)_S / f(\chi)_P$$

K_{ABS} = Absorptionskorrekturfaktor,

$f(\chi)_S$ bzw. $f(\chi)_P$ = Verhältnis der Strahlintensität, welche Standard bzw. Probe verläßt, zu der Intensität, die durch Elektronenanregung in ihnen erzeugt wird.

$$f(\chi) = [(1 + \chi/\sigma)(1 + h(1 + \chi/\sigma)) / (1 + h)]^{-1},$$

$$h = 1,2 A / Z^2,$$

$$\sigma = 2,39 \cdot 10^5 [\text{cm}^2 \text{ KeV } g^{-1}] / (E_O^{1,5} - E_{xe}^{1,5}) = \text{LENARD-Koeffizient},$$

$$\chi = (\frac{\mu}{\rho})_{K_\alpha A}^M / \sin \Theta,$$

Θ = Abnahmewinkel der Mikrosonde = 20° ,

$(\frac{\mu}{\rho})_{K_\alpha A}^M$ = Massenabsorptionskoeffizient für die K_α -Strahlung des Elementes A im Material M (Probe oder Standard), errechnet nach:

$$(\frac{\mu}{\rho})_{K_\alpha A}^M = \sum_i c_{iM} \cdot (\frac{\mu}{\rho})_{K_\alpha A}^i,$$

i = die im Material M vorkommenden Elemente,

c_{iM} = Gewichtsanteil der Atomsorte i im Material M,

$(\frac{\mu}{\rho})_{K_\alpha A}^i$ = Massenabsorptionkoeffizienten für die K_α -Strahlung des Elementes A im Reinelement i, entnommen der Arbeit von HEINRICH (41).

Die Korrekturen für charakteristische Sekundärfluoreszenz brauchen in dem vorliegenden Fall nur für die Kalium- K_α -Strahlung durchgeführt zu werden, da das Kaliumatom durch die Calcium- K_α -Strahlung angeregt werden kann. Der Korrekturfaktor K_{ChFl} ist nach CASTAING (42), wenn mit A das angeregte und mit B das fluoreszierende Element bezeichnet wird, für die K_α - K_α -Anregung:

$$K_{\text{ChFl}} = (1 + \gamma_S) / (1 + \gamma_P)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} c_{\text{BM}} \frac{r_{\text{AK}} - 1}{r_{\text{AK}}} w_B \frac{A_A}{A_B} \left(\frac{\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{K}\alpha\text{B}}^{\text{A}}}{\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{K}\alpha\text{B}}^{\text{M}}} \left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1} \right)^{1.67} \left(\frac{\ln(1+x)}{x} + \frac{\ln(1+y)}{y} \right) \right)$$

r_{AK} = Absorptionskantensprung an der K-Kante des Elementes A,

w_B = Fluoreszenzausbeute für die anregende K_{α} -Strahlung,

$$U_e = E_o / E_{xe} \quad e = A, B,$$

$$x = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{K}\alpha\text{A}}^{\text{M}} / \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{K}\alpha\text{B}}^{\text{M}} \cdot \sin \Theta \right],$$

$$y = \sigma / \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{K}\alpha\text{B}}^{\text{M}}$$

alle anderen Bezeichnungen wie oben.

Die Korrektur für kontinuierliche Fluoreszenz berücksichtigt Sekundärfluoreszenz mit der entstehenden Bremsstrahlung als anregender Strahlung. Sie wurde nach SPRINGER (43) durchgeführt, wieder mit den Massenabsorptionskoeffizienten nach HEINRICH (41).

$$K_{\text{KoFl}} = (1 + \delta_S) / (1 + \delta_P)$$

K_{KoFl} = Korrekturfaktor für kontinuierliche Fluoreszenz,

$$\delta = 4.43 \cdot 10^{-6} [\text{KeV}^{-1} \text{g}^{-1}] \frac{r_{\text{KA}} - 1}{r_{\text{KA}}} A_A \bar{Z} E_{\text{xA}} \frac{\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{HA}}^{\text{A}}}{\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{HA}}^{\text{M}}} \frac{\ln(1 + g U_A)}{g U_A},$$

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{HA}}^{\text{M}}$ = Massenabsorptionskoeffizient für Strahlung der Hochenergie-seite der K-Absorptionskante im Material M,

$$g = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{K}\alpha\text{A}}^{\text{M}} / \left(\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{HA}}^{\text{M}} \sin \Theta \right), \text{ alle anderen Bezeichnungen wie oben.}$$

Die Korrekturrechnungen konnten auf einem Tischrechner durchgeführt werden, da nur für eine Reihe bekannter Zusammensetzungen die zugehörigen Faktoren ermittelt werden mußten und nicht iterativ von Meßwerten auf unbekannte Zusammensetzungen zurückgerechnet werden mußte.

7. 3. Rechnungen zur Entfaltung von Profil der analysierten Zone und Konzentrationsverlauf

Durch Faltung des Profils P der analysierten Zone mit einem durch Diffusion entstandenen Konzentrationsverlauf c wird eine Funktion f gemessen. Bei bekanntem P will man aus f auf den Konzentrationsverlauf c zurückrechnen. Das Problem kann als eindimensional betrachtet werden, die Ortskoordinate wird dabei in Diffusionsrichtung gelegt.

Für P(x) wurde erhalten:

$$P(x) = \frac{B}{\sqrt{\pi}} \exp(-B^2(x-x_0)^2), \text{ normiert, so daß } \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = 1 \text{ gilt,}$$

B = Breitenparameter,

x_0 = Lage des Elektronenstrahlmittelpunktes.

Für c(x) wurde unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen bei einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten erhalten:

$$c(x) = c_0 + c_1(1 + \Phi(A(x-x_0)))$$

$\Phi(x)$ = Fehlerintegral,

$$c_0 = c(-\infty), \quad c_1 = (c(+\infty) - c(-\infty))/2$$

x_0 = Lage der Phasengrenze vor dem Diffusionsprozeß,

$A = 1/(2\sqrt{Dt})$, D = Diffusionskoeffizient, t = Diffusionsdauer.

Damit gilt:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B}{\sqrt{\pi}} \exp(-B^2(\xi-x)^2) (c_0 + c_1(1 + \Phi(A(\xi-x_0)))) d\xi$$

da wegen der Normierung von P(x) gilt: $c_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B}{\sqrt{\pi}} \exp(B^2(\xi-x)^2) d\xi = c_0$,

und mit: $1 + \Phi(x) = 1 + \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi = \int_{-\infty}^x \exp(-\xi^2) d\xi$, folgt:

$$f(x) = c_0 + \frac{2c_1 B}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-B^2(\xi-x)^2) \int_{-\infty}^{A(\xi-x_0)} \exp(-y^2) dy d\xi$$

Es wird eine Stufenfunktion D(x) eingeführt mit:

$$D(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } -\infty \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{für } 0 < x \leq +\infty \end{cases}. \text{ Damit gilt:}$$

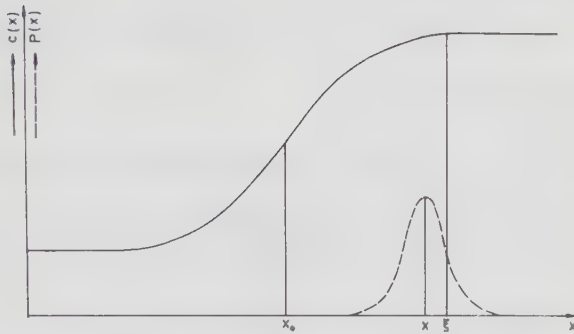


Abb. 7.1. Zur Faltung von Breitenprofil der analysierten Zone mit einem Konzentrationsverlauf nach einem Fehlerintegral.

$$f(x) = c_0 + \frac{2c_1 B}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-B^2(\xi-x)^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) D(y-A(\xi-x_0)) dy d\xi$$

$$f(x) = c_0 + 2c_1 B/\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-B^2(\xi-x)^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) D(y-A(\xi-x_0)) d\xi dy$$

$$= c_0 + \frac{2c_1 B}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-B^2(\xi-x)^2) d\xi dy$$

$$z = \xi - x, dz = d\xi: \quad \frac{1}{A} + x_0$$

$$f(x) = c_0 + \frac{2c_1 B}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-B^2 z^2) d\xi dy$$

$$\frac{df}{dx} = \frac{2c_1 B}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) \exp(-B^2(y/A+x_0-x)^2) dy$$

Umrechnung des Exponenten der e-Funktion:

$$\begin{aligned} & -y^2 - B^2(y/A+(x_0-x))^2 \\ & = -y^2 - \frac{B^2}{2} y^2 - \frac{2B^2}{A} (x_0-x)y - B^2(x_0-x)^2 \\ & = -\frac{A^2+B^2}{A^2} (y^2 + \frac{2AB^2}{A^2+B^2} (x_0-x)y + \frac{A^2 B^4}{(A^2+B^2)^2} (x-x_0)^2 \\ & \quad + \frac{A^2 B^2}{A^2+B^2} (x_0-x)^2 - \frac{A^2 B^4}{(A^2+B^2)^2} (x-x_0)^2) \\ & = -\frac{A^2+B^2}{A^2} ((y + \frac{AB^2}{A^2+B^2} (x-x_0))^2 + \frac{(A^2 B^2 (A^2+B^2) - A^2 B^4 (x-x_0)^2)}{(A^2+B^2)^2}) \\ & = -\frac{A^2+B^2}{A^2} (y + \frac{AB^2}{A^2+B^2} (x-x_0))^2 - \frac{A^2 B^2 (x-x_0)^2}{A^2+B^2} \end{aligned}$$

Mit dieser Umrechnung gilt:

$$\frac{df}{dx} = \frac{2c_1 B}{\pi} \exp\left(-\frac{A^2 B^2 (x-x_0)^2}{A^2+B^2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{A^2+B^2}{A^2} \left(y + \frac{AB^2}{A^2+B^2} (x-x_0)\right)^2\right) dy$$

$$y + \frac{AB^2}{A^2+B^2} (x-x_0) = z, \quad dy = dz$$

$$\begin{aligned} \frac{df}{dx} &= \frac{2c_1 B}{\pi} \exp\left(-\frac{A^2 B^2 (x-x_0)^2}{A^2+B^2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{A^2+B^2}{A^2} z^2\right) dz \\ &= \frac{2c_1 B}{\sqrt{\pi}} \frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}} \exp\left(-\frac{A^2 B^2 (x-x_0)^2}{A^2+B^2}\right) \end{aligned}$$

$$f(x) = \frac{2c_1 B}{\sqrt{\pi}} \frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{A^2 B^2 (\xi-x_0)^2}{A^2+B^2}\right) d\xi$$

$$\frac{AB(\xi-x_0)}{\sqrt{A^2+B^2}} = z, \quad d\xi = dz \frac{\sqrt{A^2+B^2}}{AB}$$

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{2c_1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz = \text{const} + c_1 \left(1 + \Phi\left(\frac{AB}{\sqrt{A^2+B^2}} (x-x_0)\right)\right) \\ &= c_0 + c_1 \left(1 + \Phi\left(\frac{AB}{\sqrt{A^2+B^2}} (C(x-x_0))\right)\right) \end{aligned}$$

Damit ist die Faltungsfunktion vom gleichen Typ wie der Konzentrationsverlauf. Wird durch die Meßpunkte ein Fehlerintegral gelegt:

$$c(x) = c_0 + c_1 \left(1 + \Phi\left(C(x-x_0)\right)\right)$$

so gilt für den gemessenen Parameter C, den Breitenparameter B des Strahlprofils und den Parameter $A = 2/\sqrt{Dt}$ folgender Zusammenhang:

$$C = \frac{AB}{\sqrt{A^2+B^2}}, \quad \text{entsprechend: } \frac{1}{C^2} = \frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2}$$

8. Literaturverzeichnis.

- (1) H. J. OEL and V. D. FRÉCHETTE: Stress Distribution in Multi-phase Systems: I, Composites with Planar Interfaces.
J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 542-549
- (2) H. BECKER: Über die Diffusion von Tonerdeschlieren in Tafelglas.
Glastechn. Ber. 39 (1966) 519-524
- (3) E. W. SUCOW and R. R. GORMAN: Interdiffusion of Calcium in a Soda-Lime-Silica Glass at 880° to 1308°C.
J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965) 426-429
- (4) O. KNAPP: Calculation of Refractivity of Glasses.
J. Soc. Glass Technol. (G. B.) 24 (1940) 37-44
- (5) M. L. HUGGIN and K. -H. SUN: Calculation of Density and Optical Constants of a Glass from its Composition in Weight Percentage.
J. Amer. Ceram. Soc. 26 (1943) 4-11
- (6) A. A. APPEN: Berechnung der optischen Eigenschaften, der Dichte und der Ausdehnungskoeffizienten von Silikatgläsern aus ihrer Zusammensetzung.
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 69 (1949) 841-844
- (7) P. GILARD and L. DUBRUL: Calculation of Physical Properties of Glass: III Index of Refraction.
J. Soc. Glass Technol. (G. B.) 24 (1940) 476-488
- (8) Faktoren zur Berechnung der Brechzahl von Gläsern (nach A. DIETZEL) aus: A. PETZOLD: Email
VEB Verlag Technik Berlin (1955) 272
- (9) P. S. IRLAM et R. RIMMER: Investigation of the Mathematical Relationship between Glass Composition and Refractive Index. "VII^e Congrès International du Verre, Bruxelles, 28 Juin - 3 Juillet 1965. Comptes Rendus."
Charleroi (1966) Kap. I/1, 3. 1-3. 20

- (10) S. ENGLISH and W. E. S. TURNER: Relationship between Chemical Composition and the Thermal Expansion of Glasses.
J. Amer. Ceram. Soc. 10 (1927) 551-560 und
J. Amer. Ceram. Soc. 12 (1929) 760.
- (11) J. A. BELK in: "Electron Microscopy and Microanalysis of Metals."
(BELK and DAVIS Eds.)
Elsevier Publ. Co, Amsterdam, London, New York (1968) 185
- (12) A. K. VARSHNEYA, A. R. COOPER, M. CABLE: Changes in Composition during Electron Microprobe Analysis of K_2O - SrO - SiO_2 Glass.
J. Appl. Phys. 37 (1966) 2199
- (13) G. KURAT, H. H. ARLT: Zur Analyse silikatischer Minerale mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde.
Microchim. Act., Wien, Suppl. I (1966) 222-231
- (14) M. P. BOROM, R. E. HANNEMANN: Local Compositional Changes in Alkali Silicate Glasses during Electron Microprobe Analysis.
J. Appl. Phys. 38 (1967) 2406-2407
- (15) L. F. VASSAMILLET, V. E. CALDWELL: Electron Probe Microanalysis of Alkali Metals in Glasses.
J. Appl. Phys. 40 (1969) 1637-1643
- (16) W. JOST: Diffusion in Solids, Liquids, Gases.
Academic Press Inc., Publishers, New York (1952) 20
- (17) G. W. MOREY: The Properties of Glass.
Reinhold Publishing Corporation, New York (1955) 380-383
- (18) H. SCHOLZE: Glas; Natur, Struktur und Eigenschaften.
Vieweg, Braunschweig (1965) 119-133
- (19) C. WAGNER: The Evaluation of Data Obtained with Diffusion Couples of Binary Single-Phase and Multiphase Systems.
Acta Met. 17 (1969) 99-107

- (20) L. S. DARKEN, Trans. AIME 175 (1948) 184
- (21) L. BOLTZMANN, Ann. Phys., Leipzig, 53 (1894) 959
C. MATANO, Japan Jour. Phys., 8 (1933) 109
- (22) A. G. GUY and C. B. SMITH: Analysis of Diffusion Phenomena in
Three-Component Metallic Systems.
Trans. Quart. ASM 55 (1962) 1-9
- (23) wie (16), p. 68
- (24) H. FUJITA and L. J. GOSTING, J. Am. Chem. Soc. 78 (1965) 1099
- (25) wie (16), p. 31 oder:
J. CRANK: The Mathematics of Diffusion.
Clarendon Press, Oxford, England (1956) 148
- (26) Y. OISHI: Analysis of Ternary Diffusion: Solutions of Diffusion
Equations and Calculated Concentration Distribution.
J. Chem. Phys. 43 (1965) 1611-1620
- (27) P. S. H. HENRY, Proc. Roy. Soc., London, A171 (1939) 213
- (28) J. S. KIRKALDY: Diffusion in Multicomponent Metallic Systems:
IV. A General Theorem for Construction of Multicomponent
Solutions from Solutions of the Binary Diffusion Equation.
Can. J. Phys. 37 (1959) 30
- (29) J. S. KIRKALDY, Can. J. Phys. 35 (1957) 435
- (30) J. S. KIRKALDY, Can. J. Phys. 36 (1958) 899
- (31) J. S. KIRKALDY, Can. J. Phys. 36 (1958) 907
- (32) J. S. KIRKALDY, Can. J. Phys. 36 (1958) 917
- (33) A. D. PEARSON, J. R. FISHER, W. R. NORTHOVER: Preparation
of Optical Quality Glass in Small Batches.
J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 219-220

- (34) D. R. BEAMAN, R. LEWIS, J. A. ISAKI: A Study of Deadtime Correction in Electron Probe Microanalysis.
"5th Internat. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Tübingen 1968)"
Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1969) 84-92
- (35) W. HERING: Dissertation Erlangen (1970)
- (36) Daten von DUNCUMB und REED veröffentlicht z. B. in:
P. DUNCUMB, P. K. SHIELDS: The Present State of Quantitative X-Ray Microanalysis.
Brit. J. Appl. Phys. 14 (1963) 617-625
- (37) P. DUNCUMB, P. K. SHIELDS-MASOM, C. DA CASA: Accuracy of Atomis Number and Absorption Corrections in Electron Probe Microanalysis.
in: (34).
- (38) G. SPRINGER: Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse.
Fortschr. Miner. 45 (1967) 103-124
- (39) J. PHILIBERT: A Method for Calculating the Absorption Correction in Electron-Probe Microanalysis.
Proc. 3rd Internat. Symp. X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis. ,
(Stanford, USA, 1962)
Academy Press, New York-London (1963) 379-392
- (40) P. DUNCUMB, P. K. SHIELDS in:
"Proc. Symp. on the Electron Microprobe 1964"
John Wiley and Sons, New York (1966)
- (41) K. F. J. Heinrich: X-Ray Absorption Uncertainty. In: "The Electron Microprobe." (KINLEY, HEINRICH, WITTRY, Eds.)
John Wiley and Sons, New York (1966)
- (42) R. CASTAING, Off. Nat. d Et. Rech. Aeronaut. Publ. No 55
(1952) Chatillon-sous-Bagneux.

- (43) G. SPRINGER: The Correction for "Continuous Fluorescence" in Electronprobe Microanalysis.
N. Jb. Miner. Abh. 106 (1967) 241-256
- (44) W. GRÖBNER und N. HOFREITER: Integraltafel
Springer-Verlag, Wien, New York (1965)
- (45) A. R. COOPER and A. K. VARSHNEYA: Diffusion in the System $K_2O-SrO-SiO_2$: I. Effective Binary Diffusion Coefficients.
J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 102-106
- (46) M. L. PEARCE and J. F. BEISLER: Diffusion Studies of $Na_2O-SiO_2-Fe_2O_3$ Melts at $1200^{\circ}C$.
J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 547-551
- (47) H. TOWERS and J. CHIPMAN: Diffusion of Calcium and Silicon in a Lime-Alumina-Silica Slag.
Trans. AIME 209 (1957) 769-773
- (48) H. TOWERS, M. PARIS and J. CHIPMAN: Diffusion of Calcium Ion in Liquid Slag.
Trans. AIME 197 (1953) 1455-1458
- (49) A. E. MARTIN and G. DERGE
Trans. AIME 154 (1943) 104
- (50) J. R. JOHNSON, Thesis, Ohio State University (1950)
- (51) N. MC CALLUM and L. R. BARRETT: Some Aspects of the Corrosion of Refractories.
Trans. Brit. Ceram. Soc. 51 (1952) 523-548

Herrn Prof. Dr. H. J. Oel bin ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, für die Beratung bei ihrer Durchführung und wertvolle Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. Ich danke ihm außerdem für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, die ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter an seinem Institut (Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik) an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg) hatte und habe.

Herr Dr. G. Tomandl hat mir freundlicherweise das Rechenprogramm zur Annäherung von Meßpunkten durch einen vorzugebenden Funktionstyp überlassen. Ihm und Herrn Dr. H. A. Schaeffer danke ich außerdem für ihre hilfreiche Unterstützung und zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. A. Dietzel, Direktor des Max-Planck-Instituts für Silikatforschung, Würzburg, danke ich für die Vermittlung eines Fortbildungsstipendiums der Max-Planck-Gesellschaft an seinem Institut, während dessen ich Grundkenntnisse auf dem Gebiet "Glas und Keramik" erwerben und die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Glasproben herstellen konnte, sowie für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 5. Juni 1938 wurde ich, Heinrich Engelke, als Sohn des Diplom-Landwirtes Dr. phil. Heinrich Engelke und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Stüper, in Halle/Saale geboren. Ich bin mit der Arzthelferin Helene Engelke, geb. Brzoska, verheiratet; wir haben zwei Kinder.

Nach der Vertreibung aus Prag, wohin mein Vater als Regierungsrat versetzt worden war, besuchte ich die einklassige Volksschule in Hakedahl bei Detmold/Lippe und anschließend das Leopoldinum in Detmold und das Städtische Gymnasium in Wiedenbrück/Westf., wo ich am 2. März 1959 das Abitur bestand. Vom Sommersemester 1959 an studierte ich an der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, Physik. Meine Diplomarbeit, die ich in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. O. Osberghaus am Physikalischen Institut anfertigte, hatte das Thema: "Der Austausch von innerer Energie zwischen Propan und einer Metalloberfläche." Die Diplom-Hauptprüfung legte ich im Mai 1966 ab.

Vom Juni 1966 wurde mir von der Max-Planck-Gesellschaft ein zweijähriges Fortbildungsstipendium am Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, (Leitung: Prof. Dr. A. Dietzel) gewährt.

Seit dem 1. Juni 1968 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am neu gegründeten Institut für Werkstoffwissenschaften III (Leitung: Prof. Dr. H. J. Oel) an der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. Meine mit Bitte um Zulassung zur Promotion vorgelegte Arbeit trägt den Titel: "Chemische Diffusion und Brechungsindexverlauf in zusammengeschmolzenen Gläsern".

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990